



Titre: Étude des défauts de surface générés lors du moulage de mousses
Title: de thermoplastiques élastomères

Auteur: Antoine Santoni
Author:

Date: 2006

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Santoni, A. (2006). Étude des défauts de surface générés lors du moulage de
Citation: mousses de thermoplastiques élastomères [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7829/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7829/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Unspecified
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES DÉFAUTS DE SURFACE GÉNÉRÉS LORS DU MOULAGE DE
MOUSSES DE THERMOPLASTIQUES ÉLASTOMÈRES

ANTOINE SANTONI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
NOVEMBRE 2006



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-25575-9

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-25575-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DES DÉFAUTS DE SURFACE GÉNÉRÉS LORS DU MOULAGE DE
MOUSSES DE THERMOPLASTIQUES ÉLASTOMÈRES

présenté par : SANTONI Antoine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FAVIS Basil, Ph.D., président

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre et directrice de recherche

M. CARREAU Pierre, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. DERDOURI Abdessalem Salim, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Ces remerciements s'adressent à:

Madame Marie-Claude Heuzey et monsieur Pierre Carreau, respectivement en tant que directeur et codirecteur de recherche, pour l'encadrement qu'ils m'ont fourni au cours de ma maîtrise.

Ming-Cheng Guo et Brice Parmentier avec qui j'ai collaboré sur ce sujet.

Le Réseaux des Centres d'excellence qui a travers son projet « L'Automobile du XXI^{em} siècle » a financé ce projet de recherche.

L'entreprise Decoma pour avoir fourni le thermoplastique polyoléfine (TPO).

Le personnel du CREPEC ainsi que les étudiants à la maîtrise, au doctorat et les post docs que j'ai côtoyés au cours de mon séjour à Montréal.

RÉSUMÉ

Les thermoplastiques polyoléfinés (TPO) consistent principalement en un mélange de thermoplastiques, polypropylène par exemple, et d'un élastomère. Ils sont utilisés dans les applications extérieures de l'industrie automobile (par exemple pare choc) pour leur résistance à l'impact, notamment à basse température, et pour leur capacité de mise en œuvre en machine à injection et en extrusion. Cependant pour réduire la consommation d'énergie fossile et le coût de fabrication des pièces, l'objectif fixé est d'utiliser la technologie du moussage afin de réduire de 20 % la masse des pièces de TPO moulées par injection sans dégrader leur qualité de surface (class A). Les bénéfices de la réduction de poids des véhicules automobiles a un effet important sur l'environnement puisque pour chaque 10 % de gain de poids la consommation de carburant baisse de 6 à 8 %.

Dans un premier temps, pour répondre à cette problématique, nous avons mené une étude systématique de l'influence des paramètres d'injection sur le moussage et l'aspect de surface. Au cours de cette étude, les densités de cellules de mousse observées étaient de 10^4 à 10^6 cellules/cm³ et les diamètres moyens en nombre de 50 à 200 µm. Nous avons conclu que la stratégie à adopter est de diminuer la longueur injectée, pour augmenter la fraction volumique de cellules de gaz, et de diminuer le temps de cycle et la température du mélange injecté pour améliorer l'aspect de surface. Mais n'atteignant pas notre objectif dans cette étude préliminaire, nous avons ajouté comme additif du polypropylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique (PP-g-MA) à des concentrations massique de 1 à 10 % pour améliorer la compatibilité du mélange TPO et son moussage. Aussi après application du protocole d'optimisation de la réduction en masse sous contrainte de qualité de surface, défini ci-dessus, nous avons atteint notre objectif avec ce nouveau mélange en produisant des échantillons présentant une réduction en masse de 24 % et une bonne qualité de surface. Pour finir nous avons étudié les effets du PP-g-MA dans le

système de TPO en réalisant des mesures rhéologiques et par spectroscopie photo acoustique infrarouge à transformée de Fourier (PA-FTIR).

ABSTRACT

Thermoplastic polyolefins are merely a blend of a thermoplastic material, polypropylene for example, and an elastomer. They are used in exterior automotive applications, such as bumper fascias, for their impact resistance at low temperature and their ability to be injected molded and extruded. However in order to diminish the fossil oil consumption and to save money in the production of such parts, the objective of his research is to use the foaming technology to reduce the mass of injected molded parts of TPO by 20% without sacrificing the required class-A surface quality. Benefits of reduced vehicle weight can have an important environmental impact since there is a 6-8% improvement in fuel efficiency for every 10 % in weight reduction.

Firstly, to answer to this issue, we did a systematic study on the effect of the injection parameters on the weight reduction of the foamed parts and their surface quality. Concerning the foaming morphology that we probed, the cell density was between 10^4 and 10^6 cells/cm³ and the number average cell diameter was between 50 and 200 μ m. It was found that the best strategy is to decrease the shot size, to diminish the mass of the TPO parts, and to decrease the cycling time and the temperature of the injected melt, to raise the surface quality. However, the targeted objectives were not achieved in these preliminary experiments, therefore a blend of TPO containing from 1 to 10 wt% of maleic anhydride modified polypropylene (PP-g-MA) is used in order to promote TPO foamability and improve its surface quality. Finally under these conditions, we managed to produce injected molded TPO samples with a 24 % in weight reduction and a good surface quality. Moreover, in this work, we investigate the effect of PP-g-MA in the TPO system by performing rheological measurements and photoacoustic Fourier transform infrared (PA-FTIR) analysis to characterize the PP-g-MA physico-chemical interactions with TPO.

TABLES DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT.....	vii
TABLE DES MATIÈRES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES ANNEXES.....	xvi
INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	1
CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1 Nature des défauts de surface du TPO.....	3
1.2 Formation de la couche de peau.....	7
1.3 Mélange de TPO /PP-g-MA.....	11
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE.....	13
2.1 Matériaux utilisés.....	13
2.2 Mesures rhéologiques.....	14
2.3 Expérience de moussage.....	15
2.4 Caractérisation de la qualité de surface.....	16
2.5 Caractérisation morphologique.....	16
2.6 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	17

CHAPITRE 3 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES.....	18
3.1 Influence de la température du polymère fondu.....	19
3.2 Influence de la température du moule.....	21
3.3 Influence de la contre pression.....	23
3.4 Influence de la vitesse d'injection.....	25
3.5 Influence de concentration massique d'agent moussant (CFA).....	27
3.6 Influence de la longueur injectée.....	28
 CHAPITRE 4 DÉFAUTS DE SURFACE DE MOUSSES MOULÉES PAR	
 INJECTION POUR LE DOMAINE AUTOMOBILE.....	31
4.1 Présentation de l'article.....	31
4.2 Surface defects of TPO injected foam parts for automotive	
applications.....	32
4.2.1 Abstract.....	32
4.2.2 Introduction.....	33
4.2.2.1 Surface defects in bulk and foamed polymeric parts	33
4.2.3 Experimental.....	36
4.2.3.1 Materials.....	36
4.2.3.2 Rheology of TPO.....	37
4.2.3.3 Foaming experiments and characterization of surface	
defects.....	37
4.2.3.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)..	38
4.2.4 Results and discussion.....	39
4.2.4.1 Characterization and optimization of TPO injection	
foam surfaces.....	39
4.2.4.2 Morphology of the foamed samples.....	44
4.2.4.3 Rheological characterization.....	47
4.2.4.4 FTIR Spectroscopy.....	50
4.2.5 Conclusions.....	54
4.2.6 Acknowledgments.....	54
4.2.7 References.....	55

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE.....	58
5.1 Réalisation de l'objectif.....	58
5.2 Réduction de poids et fraction volumique des cellules de mousse.....	59
5.3 Qualité de surface.....	60
5.4 Rôle de la couche de peau.....	61
 CONCLUSIONS.....	 64
 PERSPECTIVES.....	 65
 RÉFÉRENCES.....	 66
 ANNEXES.....	 70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Liste des paramètres étudiés ; les paramètres en gras sont ceux de l'échantillon de référence à partir duquel nous avons fait varier, tour à tour, chacun des paramètres. Le temps de cycle est fixé à 45 s. 15

Table 4.1 Nomenclature and injection parameters for the various samples.

Injection velocity = 200 mm/s, mold temperature = 25 °C,
back pressure = 2 MPa..... 41

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Variation du temps pour atteindre la température de cristallisation t_r , et du temps de relaxation du matériau λ en fonction de l'abscisse x (position dans la direction de l'épaisseur du moule). (S_a : épaisseur de la couche de peau) (Viana 2004).....	9
Figure 3.1 Effet de la température du polymère fondu sur le volume global de cellules de mousse (fraction de vide) et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	20
Figure 3.2 Effet de la température du polymère fondu sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	20
Figure 3.3 Effet de la température du moule sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	22
Figure 3.4 Effet de la température du moule sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	22
Figure 3.5 Effet de la contre pression sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	24
Figure 3.6 Effet de la contre pression sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	24
Figure 3.7 Effet de la vitesse d'injection sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	26

Figure 3.8 Effet de la vitesse d'injection sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	26
Figure 3.9 Effet de la concentration massique d'agent moussant sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	27
Figure 3.10 Effet de concentration massique d'agent moussant sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	28
Figure 3.11 Effet de la longueur injectée sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.....	29
Figure 3.12 Effet de la longueur injectée sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.....	29
Figure 4.1 (a) Scanned surface image of a foamed injection molded TPO sample ($L = 126$ mm); SEM images of surface defects at (b) $10\text{ }\mu\text{m}$ and (c) $1\text{ }\mu\text{m}$ scales.....	40
Figure 4.2 Mean grey intensity (surface quality) vs. void fraction for (a) Polybond and (b) Epolene TPO-based blends. The right-end lower corner represents the targeted zone.....	42
Figure 4.3 Scanned surface images of different injected samples: (a) TPO-0 with 0 % void /14 grey intensity; (b) TPO with 4.7 % void /27 grey intensity; (c) PB2* with 24 % void /13 grey intensity; and (d) TPO** with 24 % void /47 grey intensity.....	43

Figure 4.4 SEM images of (a) an unfoamed TPO sample, and etched cross-sections (15 min. <i>n</i> -heptane etching at 50°C): (b) near the skin layer and (c) in the bulk.....	44
Figure 4.5 SEM images of cross-sections: focus on the talc fillers for (a) TPO, (b) PB2* and (c) EP1* samples.....	45
Figure 4.6 Cell density (N_f) vs. the number average cell diameter (D_n) for (a) TPO and PB2*, and (b) TPO and EP1* (b). Each point represents the value evaluated at one of the seven positions along the flow direction.....	46
Figure 4.7 Complex viscosity and elastic modulus as functions of frequency at 180 °C for TPO and (a) Polybond and (b) Epolene based blends.....	48
Figure 4.8 Tensile stress growth coefficients measured at five different strain rates and at 180 °C for (a) TPO, (b) PB2 and (c) EP1. The linear behavior $\eta_E(t) = 3\eta(t)$ has been evaluated from LVE measurements in small-amplitude oscillatory shear.....	49
Figure 4.9 FTIR spectra ranging from 400 to 4000 cm^{-1} for TPO and (a) Polybond and (b) Epolene based blends.....	51
Figure 4.10 Comparison of FTIR spectra ranging from (a) 3000 to 3600 cm^{-1} and (b) 1620 to 1670 cm^{-1} , for TPO, EP1 and PB2. Samples selected in the bulk after preparation in an internal mixer and at the surface of injection molded corresponding blends.....	53
Figure 5.1 Corrélation entre la taille des cellules de mousse, évaluée par (D_n), et l'épaisseur moyenne de la couche de peau pour les échantillons décrits dans le Tableau 2.1.....	62

Figure 5.2 Corrélation entre la qualité de surface, évaluée par le niveau moyen de gris, et l'épaisseur moyenne de la couche de peau pour les échantillons décrits dans le Tableau 2.1	63
Figure A.1.1 Enthalpie différentielle du TPO pour des taux de refroidissement de 2, 5 et 10 °C/min.....	71
Figure A.2.1 Masse des échantillons non moussés de TPO en fonction de la contre pression. (température du mélange = 200 °C, température du moule = 25 °C, vitesse d'injection = 120 mm/s, longueur injectée = 32 mm, temps de cycle = 45 s).....	72

ANNEXES

Annexe 1. Dépendance de la température de cristallisation en fonction du taux de refroidissement.....	70
Annexe 2. Dépendance de la masse des échantillons non moussés de TPO produits par moulage par injection.....	72

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Dans la conscience environnementale concernant le réchauffement climatique et les émissions des gaz à effets de serre, la réduction du poids des véhicules apparaît comme une solution pertinente pour réduire la consommation d'énergie et la quantité de matière première consacrées à l'industrie automobile. Pour chaque 10 % en réduction de poids, la consommation de carburant baisse de 6 à 8 % ce qui se traduit par une diminution de 17 à 20 kg de l'émission de CO₂ pour la durée de vie du véhicule par kg de réduction de poids (Bradley et al. 2006). Les mousses polymériques consistent en une solution adaptée à l'industrie du transport, cependant les fabricants automobiles font face à des critères stricts de qualité de surface.

Le projet AUTO 21 « L'Automobile du XXI^{ème} siècle » a pour but de concevoir des matériaux innovants, incluant les plastiques, et d'améliorer leurs techniques de mise en forme en vue d'applications dans le domaine automobile. L'objectif de la recherche qui a été confiée à l'École Polytechnique est d'utiliser la technique du moussage pour produire des échantillons de thermoplastiques polyoléfinés (TPO) moulés par injection avec une réduction de masse comprise entre 20 et 25 % sans sacrifier la qualité de surface, qui doit demeurer de classe A. Cette contrainte esthétique, définie après l'application de vernis, est reliée à une apparence semblable (lustré, rugosité, couleur) à celle des pièces métalliques communément utilisées.

Les thermoplastiques polyoléfinés se trouvent dans les pièces extérieures des automobiles, pare-chocs par exemple, pour leur résistance à l'impact, à l'exposition aux rayons UV et à la corrosion. Ils sont aussi recyclables et peuvent être mis en œuvre par extrusion et moulage par injection. Etant donné que l'entreprise bénéficiaire de ces travaux de recherche est Decoma, un grand équipementier automobile nord américain, la base de notre travail porte sur un mélange de TPO en particulier (TPO Hifax TYC735, Basell). De plus pour ne pas modifier la machine de

moulage par injection que nous disposons à l'École Polytechnique et pour faciliter la mise en œuvre des mousses, nous utilisons un agent moussant chimique (CFA).

Afin d'exposer le travail réalisé, ce mémoire comporte cinq parties. La première (le chapitre 1) présente la revue bibliographique reliée aux défauts de surface observés lors du procédé de moussage en moulage par injection, ainsi que des modèles de formation sur la nature de la surface des échantillons ; elle contient aussi la stratégie, à la quelle nous a mené la revue bibliographique, adoptée pour atteindre nos objectifs. La deuxième partie décrit la méthodologie expérimentale de cette étude. Puis seront présentés les travaux réalisés en collaboration avec Brice Parmentier et Ming-Cheng Guo, respectivement, dans le rapport de stage « Étude de l'influence des paramètres d'opération sur la morphologie de mousses thermoplastiques polyoléfinés moulés par injection » (été 2006) et dans l'article Guo et al. (2006) qui porte sur l'analyse systématique de l'influence des paramètres de moulage par injection sur la réduction en masse des pièces de TPO et sur l'aspect de qualité. La quatrième partie contient l'article proposé en novembre 2006 (en anglais) au journal *International Polymer Processing*, qui répond à la problématique centrale de ce mémoire. Et finalement la dernière partie se compose d'une discussion générale sur les résultats de notre recherche et quelques commentaires, à laquelle suivent les conclusions et perspectives.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, la première section est une revue des défauts de surface qui ont été observés lors du moulage par injection de pièces de polymère et en particulier de TPO. L'identification des défauts et la compréhension de leur occurrence permettront de proposer un protocole adapté pour améliorer le fini de surface. La deuxième partie explique la formation des différentes morphologies de la structure interne des mousses de TPO moulées par injection. En particulier la surface des pièces est constituée d'une couche de peau et son épaisseur peut influencer leurs propriétés mécaniques. Finalement, nous verrons que l'utilisation d'un mélange de TPO/PP-g-MA peut être bénéfique pour la réduction de poids et le fini de surface.

1.1 Nature des défauts de surface du TPO

Des marques d'écoulements en forme de vagues, perpendiculaires à la direction d'injection, peuvent se produire durant l'étape de remplissage du moule lors de l'injection de matériaux polymériques. Tredoux et Satoh (1999) ont étudié ce phénomène en utilisant un moule dont une des faces était transparente. De leurs observations, ils ont conclu que les marques apparaissaient dans la couche solidifiée derrière la ligne de contact entre le fondu et le moule, et non à la surface libre. De plus, en étudiant les conditions thermiques aux parois, ils ont proposé que le mécanisme menant à la formation de marques régulièrement espacées était une contraction de la couche solidifiée due à une non uniformité thermique. Pour sa part, Hobbs (1996) a expliqué ce phénomène par une instabilité du front d'écoulement qui vient à osciller entre la paroi supérieure et inférieure du moule. Le déclenchement de cette instabilité serait dû à un glissement du fondu au contact du moule. En

augmentant la rugosité microscopique du mélange de BPAPC/ABS injecté, il a réussi à diminuer le coefficient de friction entre le moule et le fondu, ce qui a conduit à un glissement à la paroi du moule. Il semblerait que lorsque la rugosité microscopique augmentait, le mélange partiellement solidifié mouillait moins les parois du moule. Finalement, pour mettre en évidence le phénomène de glissement, il a montré la dépendance entre le taux de cisaillement critique déclenchant l'instabilité, et le coefficient de friction entre le moule et le fondu. Dans le cas d'un mélange de TPO (Patham et al. 2005), les marques d'écoulements observées à la surface étaient composées d'une succession alternative de régions brillantes et émoussées. Morphologiquement, la principale différence entre les deux régions se situait dans le niveau de déformation de la phase élastomérique sous la surface : en effet la phase dispersée subissait un fort taux d'étirement dans les régions émoussées alors qu'elle se présentait sous forme de particules sphériques dans les régions brillantes. En comparant le comportement de deux mélanges différents de TPO, les auteurs (Patham et al. 2005) ont conclu que le recouvrement élastique non linéaire de la phase élastomérique pour des temps caractéristiques courts était un facteur important dans la formation de marques d'écoulement pour les mélanges de TPO.

En effet, la rhéologie des matériaux a un effet important sur l'apparition des défauts de surface. Patham et al. (2005) et Bogaerds et al. (2004) ont trouvé que les matériaux subissant un durcissement sous déformation, ou « strain hardening », lors de tests en elongation présentaient moins de marques d'écoulements. Bogaerds et al. (2004) ont suivi l'hypothèse de Hobbs (1996) qui attribue l'apparition de ces marques à l'instabilité du front d'écoulement dans le moule. Ils ont étudié ce problème d'instabilité par un algorithme d'éléments finis qui prenait en compte les dépendances temporelles des écoulements viscoélastiques en utilisant le modèle Pom-Pom (McLeish et Larson 1998) comme loi constitutive. Ce modèle a l'avantage de contrôler le degré de durcissement sous déformation par le nombre de branchements (q) sans trop affecter le comportement en cisaillement du fluide. Ils ont ainsi montré que le déclenchement de l'instabilité de l'écoulement pouvait être retardé en augmentant le paramètre q . Edwards et Choudhury (2004) ont quant à eux quantifié par le niveau moyen de lustré la qualité de surface de pièces moulées par

injection de polycarbonate mélangé avec un élastomère (ASA). Ils ont montré que plus la viscosité en cisaillement des mélanges injectés étaient grandes, plus le fini de surface se détériorait. Dans leur expérience (Edwards et Choudhury 2004), les matériaux ayant les énergies d'activation les plus faibles et ceux dont le volume spécifique diminuait le plus lors du refroidissement avaient une meilleure qualité de surface. En fait, ces mélanges sont intrinsèquement complexes et le calcul de leur volume spécifique lors d'un cycle de chauffage et de refroidissement montre un comportement d'hystérésis. Ainsi le réarrangement de la phase amorphe est un facteur important pour obtenir une morphologie homogène. Et c'est pourquoi le poids moléculaire, le degré de branchement et la taille de la phase élastomérique ont tous une influence sur le fini de surface de tels mélanges.

D'après Neitzel et al. (2000), un autre type de défaut pouvant se produire lors de la mise en forme de pièces polymériques renforcées est la décohésion des particules, ou « fiber debonding ». Dans l'industrie automobile, les particules sont généralement utilisées pour augmenter la résistance des matériaux et réduire leur coût. Le phénomène de décohésion des particules proviendrait de la différence entre le coefficient d'expansion thermique de la matrice et celui des particules. Ainsi, quand la matrice polymérique à l'état fondu se solidifie lors de son contact avec la paroi froide du moule, les particules se rétractent différemment de la matrice ce qui causerait des étirements dans la matrice, représentés à la surface des pièces par des lignes orientées dans la direction d'injection. Par ailleurs, des particules trop longues ou des particules créant des agglomérats seraient aussi néfastes pour la qualité de surface.

Un autre type de défaut, le phénomène de blanchiment sous déformation, décrit le fait que lorsqu'un matériau polymérique comme le polypropylène est étiré jusqu'à un certain seuil, celui-ci devient blanc en surface. Wang et al. (2006) ont étudié le lien entre le taux d'élongation de pièces de TPO moulées pour des tests d'étirement, et le niveau de gris en surface en fonction du temps et de la température. En fait, une déformation excessive en élongation induirait les microfissures causées par la séparation de cristaux de polypropylène parallèlement à la direction de l'effort,

ce qui réfléchirait la lumière et conférerait une apparence blanche. Leurs travaux ont montré que plus la déformation imposée était importante, plus le niveau de gris augmentait ainsi que la déformation résiduelle. L'augmentation du niveau de gris était plus importante à faible température (8-30°C) et variait en fonction du temps après l'étirement.

Malgré l'occurrence des défauts pré-cités, le moussage de pièces moulées par injection présente de nombreux avantages : notamment en termes de réduction de poids, de résistance à l'impact et d'isolation aussi bien thermique que sonore. La principale difficulté réside donc dans la nécessité d'un traitement de surface ultérieur pour l'obtention d'une bonne qualité de surface. Chien et al. (2004) ont présenté une alternative à ce problème : le moulage par co-injection. Il s'agit d'assembler un matériau moussé (au centre) et deux fines couches de peau de matériaux de part et d'autre. Ainsi il est possible d'ajuster les propriétés de ces matériaux selon leur fonction, tout en s'assurant de leur compatibilité. Dans leur procédé expérimental Chien et al. (2004), le moule était alimenté par deux extrudeuses montées en parallèle. Pour un cycle, le polypropylène contenant l'agent moussant chimique était injecté entre deux volumes de polypropylène vierge qui formaient les peaux supérieures et inférieures. Ainsi les auteurs ont produit des échantillons avec une réduction de poids de 43-50 % pour le moule épais de 15 mm mais seulement de 4-9 % pour le moule fin de 0.5 mm. L'épaisseur du moule est apparue comme un facteur dominant pour déterminer le degré de moussage des pièces. Finalement, les auteurs ont vérifié que la partie moussée était bien liée avec les couches de peau en comparant le module de Young mesuré par des tests en tension et celui calculé en supposant une liaison parfaite. Il pourrait donc s'agir d'une solution pour améliorer la qualité des mousses polymères injectées, avec toutefois des coûts non-négligeables. Mais peut-on contrôler la formation de couches de peau similaires dans un procédé de moulage par injection simple ?

1.2 Formation de la couche de peau lors du moulage de TPO

Pennington et al. (1999) ont étudié la morphologie de la surface de pièces de TPO moulées par injection grâce à des mesures en profondeur de spectroscopie infrarouge photo-acoustique à transformée de Fourier. Il s'agit d'utiliser différentes vitesses de déplacement du miroir d'interférométrie, qui module la fréquence de radiation infrarouge, pour sonder différentes profondeurs à partir de la surface de l'échantillon. Les auteurs ont observé un phénomène de stratification. À cause de la faible température du moule comparée à celle du mélange fondu, une cristallisation induite par les forts taux de cisaillement apparaissait normalement à la surface. Dans leur expérience, la surface directe de l'échantillon moulé était caractérisée par une couche de polypropylène (non sphérolitique) avec un fort degré d'orientation des chaînes polymériques dans la direction d'injection. Sous cette couche se trouvait une épaisseur de polypropylène transcristallin où la concentration de talc était la plus importante. Encore plus en profondeur, se présentait une région riche en élastomère (EPR) sous forme de particules allongées, puis la morphologie devenait uniforme avec le polypropylène sous forme sphérolitique et l'élastomère sous forme de particules sphériques. Cette expérience a montré par ailleurs que la température du polymère fondu, du moule, de la durée d'injection, de la pression et du taux de refroidissement modifiaient la stratification de la couche de peau à cause des efforts en cisaillement et des gradients thermiques.

La formation de la couche de peau serait le résultat de la cristallisation sous de forts taux de refroidissement et de contraintes. Ainsi, Viana (2004) a expliqué que l'écoulement près des parois induit une orientation moléculaire qui ne peut pas complètement se relaxer avant que le polymère fondu n'ait atteint sa température de cristallisation T_c . La formation de la couche de peau serait reliée à deux temps caractéristiques : le temps t_r nécessaire pour que la température diminue jusqu'à T_c et le temps de relaxation du matériau λ . La Figure 1.1 présente schématiquement la variation des temps t_r (en ordonnée à gauche) et λ (en ordonnée à droite) en fonction de la position x (en abscisse) dans l'épaisseur du moule. Ainsi la partie gauche de la Figure 1.1 concerne le matériau au centre du moule où la température est la plus

importante (+ T) et la partie complètement à droite est associée au matériau en contact avec le moule à la température (- T) Le profil de température à travers l'épaisseur de la pièce était estimé grâce à l'équation de Fourier : pour tout x , t_r était le temps solution de l'équation $T = T_c$. De même, pour tout x , λ était estimé par une équation de type Arrhenius. Pour résumer, aux abscisses x où t_r est inférieur à λ , le matériau cristalliserait avant de se relaxer ce qui serait à l'origine du développement d'une structure hautement orientée. L'épaisseur de la couche de peau est ainsi évaluée par l'abscisse notée S_a dans la Figure 1.1 où t_r est égal à λ . Par ailleurs, la couche de peau réduirait l'aire de la section normale à l'écoulement, ce qui créerait une augmentation de la pression nécessaire pour remplir le moule. Aussi, selon Viana (2004), la couche de peau serait moins conductrice thermiquement et ralentirait le refroidissement du matériau au centre du moule.

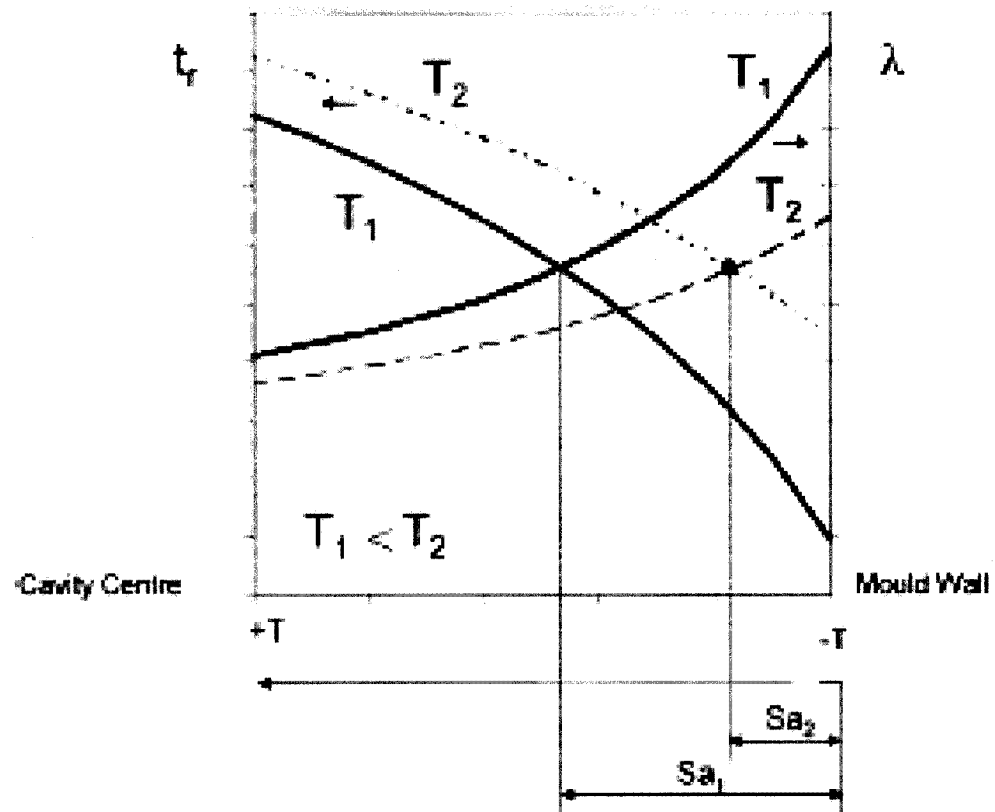


Fig. 1.1 Variation du temps pour atteindre la température de cristallisation t_r , et du temps de relaxation du matériau λ en fonction de l'abscisse x (position dans la direction de l'épaisseur du moule). (S_a : épaisseur de la couche de peau) (Viana 2004).

Lee et al. (2005) ont mené une étude sur la formation de la couche de peau dans le cas d'un polymère moussé. Ils l'ont définie comme étant la section près des parois où les cellules de mousses sont absentes. Étant donné le refroidissement rapide près des parois, la solidification du polymère se produirait avant la nucléation des cellules. Dans cette étude, l'épaisseur de couche de peau δ était évaluée par l'Équation 1 où $T_{polymere}$, T_{paroi} et T_f sont respectivement la température du polymère fondu, du moule et la température de cristallisation du polymère :

$$\delta = \alpha \left(1 + \frac{T_f - T_{polymere}}{T_{polymere} - T_{paroi}} \right)$$

En ce qui concerne α , il s'agit de la profondeur de matériau qui est affectée par les échanges de chaleur par convection à la paroi au moment du remplissage du moule. Lee et al. (2005) ont utilisé du polypropylène comprenant 20 % de talc pour effectuer leurs expériences de moulage par injection, ainsi qu'un agent moussant physique (N_2 , 20 MPa). Pour des températures de moule de 20 à 60 °C, l'épaisseur de couche (δ) ne variait pas (moins de 1 % de diminution) puis, jusqu'à 100 °C, δ diminuait de 26 %. Parallèlement les auteurs ont mesuré la résistance à l'impact des échantillons moussés qui présentait le même comportement que celui de l'épaisseur de la couche de peau. La variation de la résistance à l'impact était négligeable jusqu'à 60 °C puis diminuait de 24 % jusqu'à 100 °C. Les auteurs ont effectué d'autres tests à des vitesses d'injection plus élevées et des tendances comparables ont été enregistrées. Cependant aucune étude de la morphologie des cellules de mousses n'a été présentée. Finalement Lee et al. (2005) ont conclu que l'épaisseur de la couche de peau influençait la résistance à l'impact des pièces moulées par injection à morphologie microcellulaire.

1.3 Mélange de TPO/PP-g-MA

Huneault et al. (1999) ont utilisé du PP-g-MA (polypropylène fonctionnalisé par de l'anhydride maléique) pour améliorer l'adhésion entre les particules de talc (30 % en masse) et une matrice composée de polypropylène et de copolymère éthylène-octène. En utilisant 2 % en masse de PP-g-MA dans le mélange initial contenant le talc, la contrainte en étirement à la rupture et la résistance à l'impact du composite ont augmenté respectivement de 9 et de 16 %. Morphologiquement, les particules de talc étaient mieux incorporées dans la matrice après l'amélioration de leur compatibilité. En ce sens, l'ajout de PP-g-MA au TPO tendrait à augmenter la qualité de surface des pièces moussées en diminuant la disposition du TPO à subir des éraflures en surface lors de son moulage.

De plus, il semblerait que l'ajout de PP-g-MA aurait pour effet de diminuer la tension de surface entre le gaz issu du moussage et le TPO fondu. En fait, Nam et al. (2002) ont utilisé du PP-g-MA pour augmenter la polarité du mélange de polypropylène et de talc afin de produire plus d'interaction avec le gaz dissous. Bledzki et al. (2005) ont montré que dans le cas du moussage d'un mélange de polypropylène et de particules de bois, l'utilisation de PP-g-MA en tant qu'additif augmentait la densité de cellules des mousses et diminuait leur taille. Ceci influencerait les propriétés mécaniques des échantillons moulés, à savoir les modules spécifiques en flexion et en tension augmentaient de 80 %. De plus Leung et Park (2005) ont montré que la diminution de la tension de surface entre le polymère et le gaz avait un effet majeur sur l'augmentation du taux de nucléation des cellules de mousses, et que la diminution du rayon critique influençait le grossissement des cellules de mousses, ce qui conduirait à l'obtention d'une structure de mousses plus fine et mieux développée, et serait un avantage pour les propriétés mécaniques des pièces ainsi mises en forme.

Dans les chapitres qui suivent, nous allons revenir sur les aspects présentés ici. Nous pourrions comparer les défauts de surface que nous observerons avec ceux de la littérature et comprendre les facteurs qui les influencent. Aussi, dans le chapitre 4 (l'article soumis à *International Polymer Processing*), le degré de moussage et le fini de surface de mousses de différents mélanges de TPO/PP-g-MA seront analysés. Nous allons maintenant décrire la méthodologie utilisée lors de cette étude.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

2.1 Matériaux utilisés

Le mélange commercial de thermoplastique polyoléfine utilisé pour le moussage en moulage par injection est le TPO Hyfax TYC735 (Basell Polyolefins), conçu pour les applications extérieures en automobile. Son indice d'écoulement (230°C/2.16kg) est de 25g/10min et sa densité à 25°C est de 0.96 g/cm³. Les mesures d'enthalpie différentielle DSC (PE-Pyris 1, Perkin Elmer) avec un taux de chauffage de 10°C/min de ce matériel montrent deux pics de fusion : ces pics sont observés à 163°C et 123°C, ceux-ci correspondent respectivement aux pics de fusion du polypropylène de la matrice et du polyéthylène présent dans l'élastomère. De plus l'analyse par TGA (TGA 2950, TA Instruments) indique la présence de 10 % en masse de particules inorganiques dans le matériau (Guo et al. 2006). Par ailleurs les granules de TPO sont de couleur noire, ce qui est dû à la présence de noir de carbone dans le mélange. Des images de la structure interne acquises par microscope électronique à balayage (MEB, JSM-840) montrent la présence de « particules » longues de 5 à 10 µm avec un diamètre de 1 µm, et de particules avec un diamètre inférieur à 1 µm. L'analyse par FTIR confirme qu'il s'agit de talc. En ce qui concerne le moussage, un agent chimique moussant exothermique a été choisi : l'azodicarbonamide (Aldrich Chemicals).

Pour augmenter la compatibilité des différents constituants du matériau, deux PP-g-MA (anhydride maléique greffé à du polypropylène) ont été utilisés : Epolene G3015, produit par Eastman Chemicals Co. (47 000 g/mol, 0.5 % en masse de MA) et Polybond 3002, produit par Uniroyal (440 000 g/mol, 0.2 % en masse de MA). En vue de mesures rhéologiques, les mélanges de TPO et de PP-g-MA sont effectués

grâce à un mélangeur interne (Brabender) à 180 °C sous une atmosphère d'azote, à une vitesse de 50 tours/min et pendant 12 minutes. Les mélanges à base de TPO sont nommés EP1, EP2, EP4 et PB1, PB2, PB5, PB10 et contiennent respectivement 1, 2, 4 % en masse d'Epolene, et 1, 2, 5, 10 % en masse de Polybond. A noter que l'échantillon nommé PB100 est en fait un échantillon pur de PP-g-MA Polybond. Les mélanges obtenus sont en suite pressés à 180 °C dans un moule pour produire des pastilles de 25 mm de diamètre sur 1.2 mm d'épaisseur pour les mesures rhéologiques en cisaillement; pour les mesures de viscosité en élongation, le moule est rectangulaire et d'une épaisseur de 0.6 mm (les échantillons utilisés ont 18 mm x 13 mm x 0.6 mm). En ce qui concerne les mélanges de TPO (granulés), de PP-g-MA (granulés) et d'agent moussant (poudre) utilisés pour le moussage par injection, ceux-ci sont préparés en les mélangeant à la main (à sec) à température ambiante dans un contenant avant de les verser dans la trémie d'alimentation de la machine à injection.

2.2 Mesures rhéologiques

Les propriétés linéaires viscoélastiques des différents mélanges sont obtenues en utilisant un rhéomètre en rotation à contrainte imposée, le SR5000 (Rheometric Scientific), avec une géométrie à plaques parallèles de 25 mm de diamètre. Le programme commercial NLREG® est utilisé pour déterminer le spectre de relaxation des matériaux et pour calculer certaines propriétés. Le TPO présentant une faible stabilité thermique, la mesure de la viscosité dynamique en cisaillement est effectuée à 180 °C. En basse fréquence, le balayage en fréquence est effectué à une contrainte de 30 Pa, alors que pour les fréquences plus hautes celle-ci est fixée à 150 Pa.

Les tests de viscosité en élongation sont effectués avec un rhéomètre à déformation imposée, l'ARES (Rheometric Scientific) équipé d'une géométrie SER-HV-A01 (Xpansion Instrument, LLC). Ces tests sont aussi réalisés à 180 °C pour des taux d'élongation de 0.3, 1, 5, 10, 20 s⁻¹.

2.3 Expérience de moussage

Les pièces moussées sont fabriquées grâce à une machine à injection automatisée (Sumitomo SE50S, 32 mm en diamètre de vis) avec un moule rectangulaire (126 mm x 32 mm x 3 mm). Les paramètres de contrôle sont la vitesse d'injection, la température du moule et du fondu, la contre pression, le temps de cycle, la longueur (ou volume) d'injection et la concentration d'agent moussant. Par ailleurs la pression de maintien n'est pas utilisée et réglée à 0 puisqu'il s'agit de moussage, et donc d'expansion de la matière. D'après les expériences préliminaires de Guo et al. (2006), un échantillon de référence a été choisi en termes de valeur des différents paramètres d'injection. Pour évaluer l'effet d'un paramètre d'injection sur la réduction en masse et la qualité de surface, nous faisons varier ce dernier en gardant constants tous les autres paramètres; cette approche permet de mener une étude systématique de l'effet de chacun des paramètres, tel que présenté au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Liste des paramètres étudiés; les paramètres en gras sont ceux de l'échantillon de référence à partir duquel nous avons fait varier, tour à tour, chacun des paramètres. Le temps de cycle est fixé à 45 s.

CFA (% en masse)	Température de mélange (°C)	Température du moule (°C)	Vitesse d'injection (mm/s)	Longueur injectée (mm)	Contre pression (MPa)
0.6	180	10	50	27	0
1.2	190	18	80	28	2
1.4	200	25	100	30	4
	210	38	120	32	6
	220	50	140	33	8
			160		10
			180		
			200		

2.4 Caractérisation de la qualité de surface

En ce qui concerne la quantification de la qualité de surface, nous avons remarqué qu'une pièce moulée sans défaut est complètement noire alors que les défauts apparaissent en blanc sous forme de lignes irrégulières. Aussi, le procédé de caractérisation de la qualité de surface est d'acquérir l'image de la surface des pièces moulées grâce à un scanner commercial (Epson Stylux CX1500) en niveau de gris 8 (300*300 dpi). Par conséquent chaque pixel de l'image de la pièce est codé entre une valeur de 0 (noir pur) et 255 (blanc pur) ; le post traitement consiste à faire la moyenne (Image-Pro Plus, Media Cybernetics) du niveau de gris sur la surface entière de l'échantillon. D'après notre observation qualitative, nous avons décidé qu'une qualité de surface est acceptable si son niveau de gris moyen est en dessous de 20. Cette procédure permet d'obtenir rapidement et objectivement une estimation globale de l'aspect de surface des pièces fabriquées. Par ailleurs cette méthode a déjà été utilisée pour étudier le phénomène de blanchiment sous déformation d'un mélange de TPO (Wang et al. 2006).

2.5 Caractérisation morphologique

Pour sonder la morphologie du TPO non moussé, des échantillons moulés ont été cassés à froid après avoir été trempés dans l'azote liquide puis observés avec un microscope électronique à balayage (MEB, JSM-840). De même, certains échantillons ont subi une extraction de la phase élastomérique après avoir été immergés dans le *n*-heptane pendant 15 minutes à 50 °C.

De plus la structure interne des cellules de mousses est caractérisée par MEB à partir d'échantillons cassés à froid de manière à ce que la fracture soit située au centre et orientée dans la direction de l'injection. Nous remarquons dans un premier temps que la fraction de vide (fraction volumique) des cellules, acquises par analyse d'image (Sigma Pro Scan, Aspire Intl), n'est pas constante le long de la direction de l'injection, comme ceci a déjà été cité (Arefmanesh et Advani 1995). Par conséquent,

la fraction globale de vide d'un échantillon moulé est évaluée en effectuant sa valeur moyenne à partir de sept positions différentes (tous les 20 mm dans la direction axiale).

2.6 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'expérience de spectroscopie infrarouge photo-accoustique à transformée de Fourier est effectuée avec l'appareil FTS Spectrometer (Biorad), résolution de 4 cm^{-1} . Le spectre infrarouge est enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} en intégrant 64 balayages. Des échantillons de TPO pur ainsi que des mélanges comportant différents pourcentages de PP-g-MA sont prélevés après leur fabrication dans le mélangeur interne et à la surface (couche de peau) des échantillons moulés sous mêmes paramètres d'injection, puis disposés directement dans la chambre de spectroscopie.

Après avoir présenté la théorie nécessaire à la compréhension de notre projet et les méthodes expérimentales qui ont été mises en œuvre, nous allons présenter les résultats de l'étude systématique de l'influence des paramètres d'injection, suivis de l'article que nous avons soumis à *International Polymer Processing* ; la description des défauts de surface et la stratégie utilisée pour optimiser la réduction en masse des pièces moulées sous contrainte de qualité de surface y sont traités, de même que les résultats répondant à cette problématique.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Le chapitre 4 (l'article soumis à *International Polymer Processing*) présentera en détail les défauts de surface que nous avons observés lors des expériences de moussage. Contrairement à nos prévisions, il ne s'agitssait pas des marques d'écoulement périodiques en forme de vagues caractéristiques des « tiger stripes », mais plutôt de lignes blanches discontinues sur fond noir (Figure 4.1 (a)), la couleur caractéristique du TPO utilisé. De même, la morphologie de la structure interne des échantillons moussés et moulés par injection y sera présentée (Figure 4.4 (a)); on y distinguera deux couches de peau près des surfaces inférieure et supérieure des échantillons, et au centre, la partie moussée du matériau. Mais tout d'abord, dans ce chapitre nous présentons l'influence de divers paramètres de procédé sur la réduction en poids et la qualité de surface des échantillons moussés de TPO. Par ailleurs, aucun critère de résistance des matériaux n'a été fixé dans nos objectifs. Cependant Lee et al. (2005) ont montré que la résistance à l'impact de mousses de polypropylène moulées suivait la même tendance que l'épaisseur de la couche de peau. Et c'est pourquoi nous étudierons aussi l'effet des paramètres sur l'épaisseur de la couche de peau. Ces résultats ont été obtenus lors d'études préliminaires effectuées en collaboration avec Ming-Cheng Guo (Guo et al. 2006) et Brice Parmentier (rapport de stage « Étude de l'influence des paramètres d'opération sur la morphologie de mousses thermoplastiques polyoléfinés moulés par injection », été 2006). Les paramètres étudiés sont : la température du polymère fondu, la température du moule, la contre pression, la vitesse d'injection, la concentration massique d'agent moussant et la longueur injectée.

3.1 Influence de la température du polymère fondu

L'aspect de surface des échantillons étudiés est évaluée grâce au niveau moyen de gris et lorsque celui-ci est inférieur à 20 on considèrera que le fini de surface est acceptable. La Figure 3.1 montre l'effet négatif de l'élévation de la température du mélange fondu sur la qualité de surface : en effet, celle-ci augmente la contrainte thermique lorsque le fluide entre en contact avec le moule à température ambiante. Par contre, en ce qui concerne la fraction volumique de cellules de gaz, la température joue un rôle positif (Figure 3.1). D'après le fournisseur de l'agent moussant et Chen et al. (2004), sa température de décomposition est de 192°C et c'est pourquoi à de plus faibles températures son efficacité est limitée. De plus la diffusivité du gaz dans le polymère fondu se trouve augmentée à haute température, ce qui est favorable au moussage en termes de nucléation et de croissance cellulaire (Gendron 2005, paragraphe 2.3.1).

La Figure 3.2 décrit l'influence de la température du mélange injecté sur l'épaisseur de la couche de peau. En accord avec Viana (2004), l'augmentation de la température du polymère fondu diminue l'épaisseur de la couche de peau. L'incrément de température augmente le temps requis pour atteindre la température de cristallisation et diminue le temps de relaxation du matériau : ces deux effets contribuent à la diminution de l'épaisseur de la couche de peau.

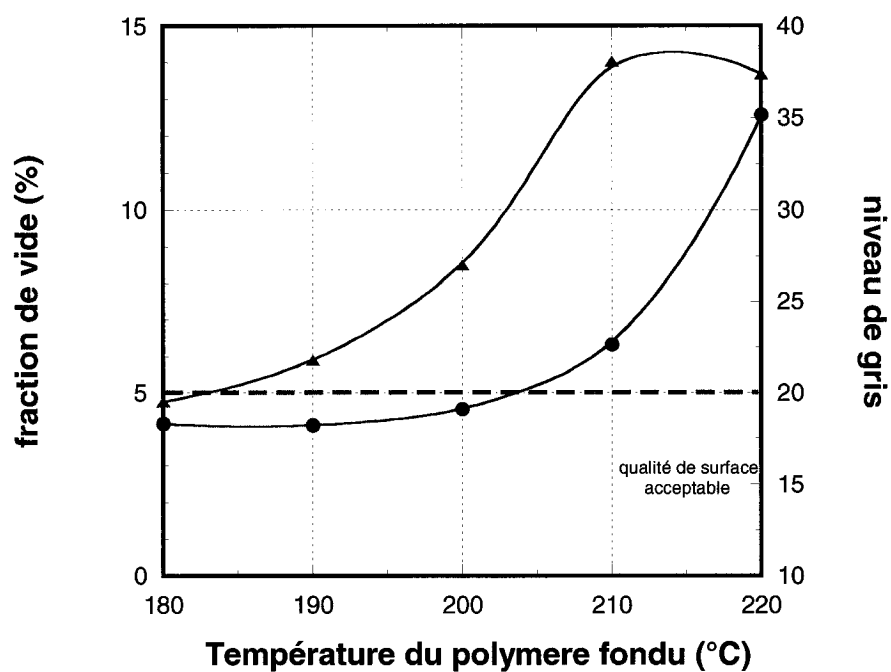


Fig. 3.1 Effet de la température du polymère fondu sur le volume global de cellules de mousse (fraction de vide) et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

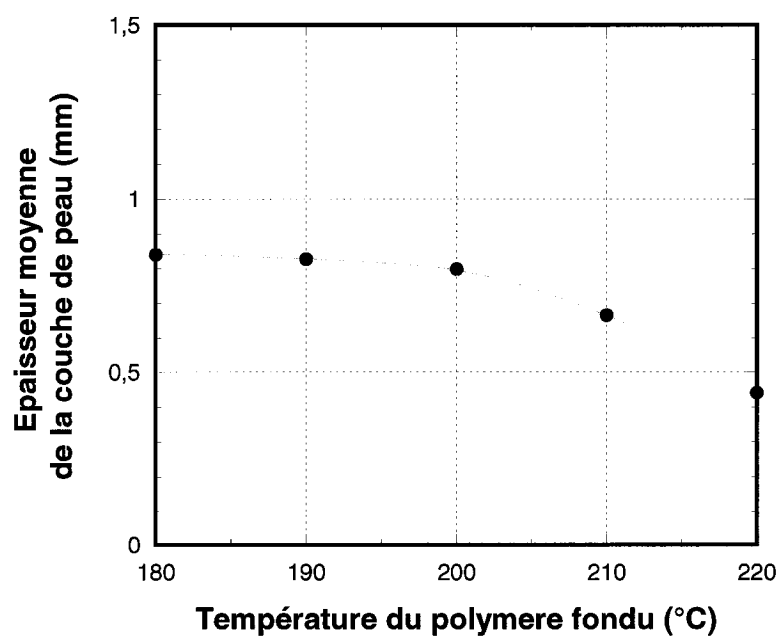


Fig. 3.2 Effet de la température du polymère fondu sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

3.2 Influence de la température du moule

Une forte température du moule devrait augmenter la fraction de vide puisque le temps de nucléation et de croissance cellulaire seraient plus longs : en effet la solidification de la pièce qui figera le moussage est retardée. Cependant, expérimentalement, dans la Figure 3.3, nous ne constatons pas d'influence significative de la température du moule sur la fraction de vide : peut être parce que les températures de moule testées sont trop faibles. Par contre, l'augmentation de la température du moule a un effet positif, mais faible, sur la qualité de surface : la contrainte thermique du fluide rentrant en contact avec le moule est diminuée puisque le gradient de température entre le centre et la paroi décroît.

D'après la Figure 3.4, l'épaisseur de la couche de peau varie positivement avec la température du moule de 10 à 25 °C puis décroît jusqu'à 50 °C. Viana (2004) a conclu que la température de la paroi a deux effets opposés. Sa diminution augmente le taux de refroidissement, ce qui réduit le temps nécessaire au polymère pour atteindre sa température de cristallisation et conduit à une couche de peau plus épaisse. Mais l'augmentation du taux de refroidissement diminue en même temps la température de cristallisation, ce qui crée l'effet inverse. En Annexe 1, nous vérifions expérimentalement par des mesures d'enthalpie différentielle (DSC) que la température de cristallisation du TPO décroît en fonction du taux de refroidissement en effectuant des tests à 2 °C/min, 5 °C/min et 10 °C/min. Même si ces taux ne sont pas représentatifs de ceux subits par le polymère dans l'étape de remplissage du moule, Naguib et al. (2005) ont enregistré une diminution de 15 % de la température de cristallisation de polypropylènes linéaire et branché en augmentant le taux de 1 à 50 °C/min.

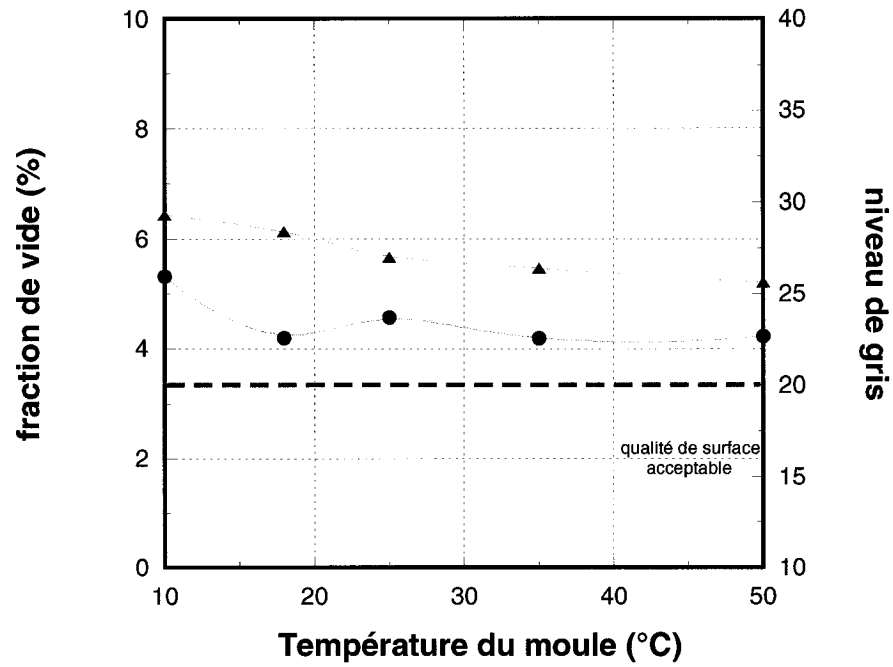


Fig.3.3 Effet de la température du moule sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

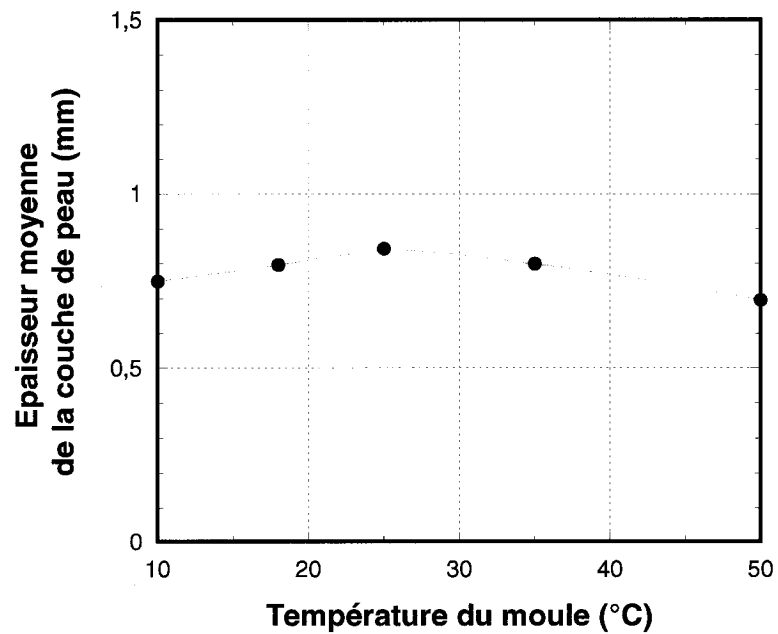


Fig. 3.4 Effet de la température du moule sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

3.3 Influence de la contre pression

La Figure 3.5 montre l'effet négatif de l'augmentation de la contre pression sur la fraction de vide. En fait, pour un système de TPO, l'augmentation de la contre pression accroît la masse d'un échantillon moulé sans agent moussant (Annexe 2), et ceci à cause de la présence de l'élastomère dans la matrice. Dans le cas du moussage, lorsque le TPO fondu est injecté dans le moule, celui-ci ne relaxe pas tout de suite de la contre pression qu'il a auparavant subi : cette pression résiduelle lutte contre la croissance cellulaire. On voit aussi que la qualité de surface augmente avec la contre pression mais l'effet n'est pas majeur.

La Figure 3.6 montre qu'augmenter la contre pression de 0 à 8 MPa fait croître l'épaisseur de la couche de peau de 25 %. Viana (2004) n'a pas étudié l'effet de la contre pression. Etant donné la composante élastique du TPO, nous pouvons considérer que la contre pression se traduit par une pression résiduelle du mélange dans le moule. En effet, sur la Figure 3.6, nous montrons qu'une contre pression de 8 MPa élimine presque tout moussage dans la pièce moulée, diminuant ainsi la fraction volumique de cellules de mousse à moins de 1 %. Naguib et al. (2005) ont montré qu'en augmentant la pression interne de 0 à 5 MPa d'un polypropylène branché puis linéaire, la température de cristallisation croît de 7 %, ce qui conduit à une diminution du temps t_c nécessaire au matériau pour atteindre sa température de cristallisation dans le moule. De plus, une pression du polymère plus importante a pour conséquence un temps de relaxation λ plus grand, et ces deux effets sont caractéristiques d'une couche de peau plus épaisse.

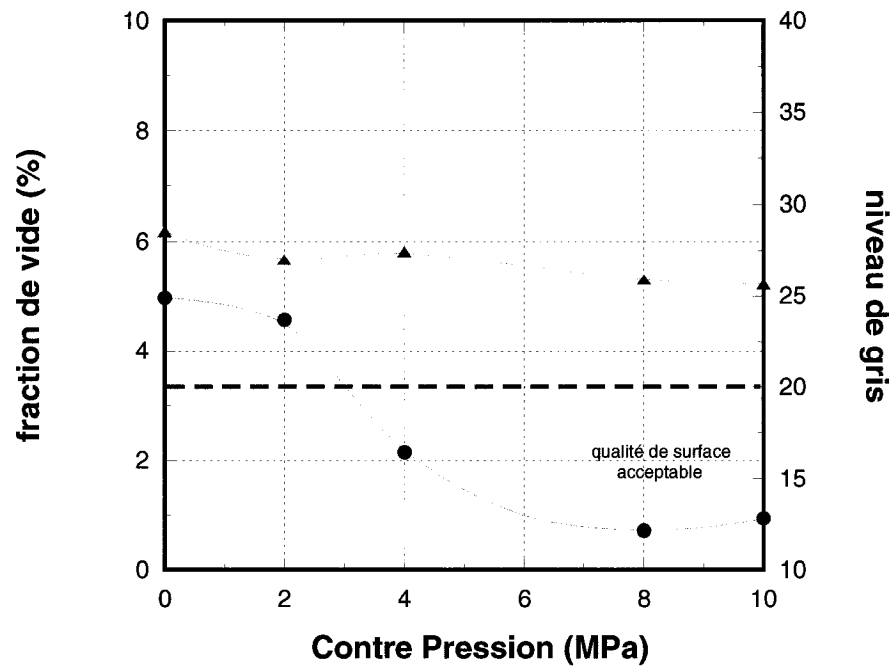


Fig. 3.5 Effet de la contre pression sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

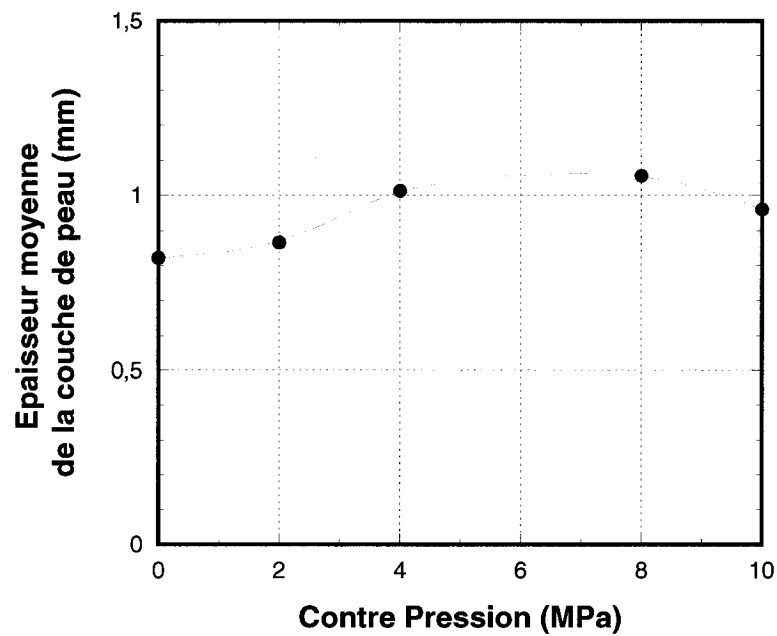


Fig. 3.6 Effet de la contre pression sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

3.4 Influence de la vitesse d'injection

Etant donné les propriétés élastiques du TPO, on pourrait attendre un effet comparable de la vitesse d'injection à celui de la contre pression en terme de fraction de vide. Cependant, comme vu à la Figure 3.7, la fraction de vide dépend peu de la vitesse d'injection du polymère fondu dans le moule. Par contre, plus la vitesse d'injection est élevée, plus la qualité de surface est bonne et cette dépendance est très forte en dessous de 120 mm/s : une croissance du taux de cisaillement entraîne une diminution de la viscosité du matériau injecté et donc de la contrainte subie par le mélange en contact avec le moule.

La Figure 3.8 montre qu'une augmentation de la vitesse d'injection de 50 à 120 cm/s fait croître l'épaisseur de la couche de peau, alors que des vitesses d'injection plus importantes n'ont pas d'influence significative. D'après Viana (2004), l'augmentation du taux de cisaillement entraîne une augmentation de la température du mélange ce qui conduit à la formation d'une couche de peau moins épaisse. Cependant, la plus grande orientation moléculaire induite par le cisaillement augmente la température de cristallisation ce qui diminue t_r et augmente l'épaisseur de la couche de peau. Les deux effets sont donc opposés, et il semble qu'aux hautes vitesses d'injection ils se compensent, alors qu'aux vitesses inférieures le facteur qui influence la température de cristallisation est prédominant.

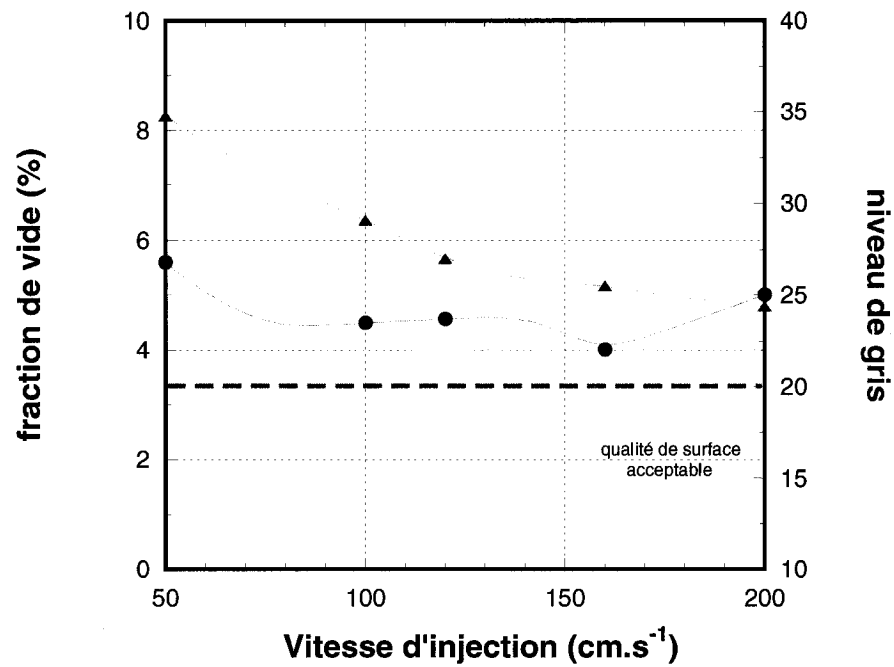


Fig. 3.7 Effet de la vitesse d'injection sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

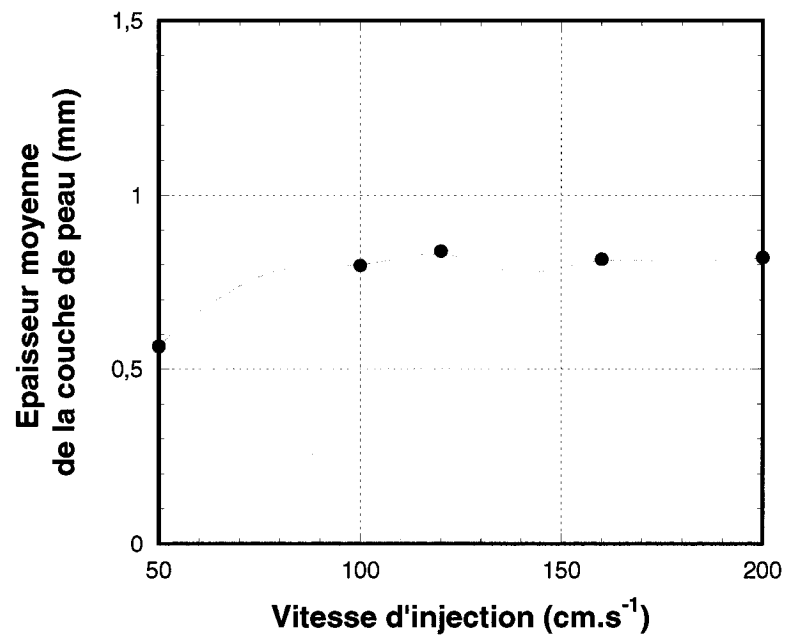


Fig. 3.8 Effet de la vitesse d'injection sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

3.5 Influence de concentration massique d'agent moussant (CFA)

Plus la concentration d'agent moussant est importante, plus la fraction de vide est grande. En effet, la quantité de gaz dissous est alors plus importante, mais la qualité de surface s'en trouve sévèrement affectée. Pour l'agent moussant exothermique utilisé, la densité de nucléation augmente avec l'élévation de température, ce qui conduit à une détérioration de l'aspect de surface (Figure 3.9).

La figure 3.10 présente la diminution de l'épaisseur de la couche de peau en fonction de la concentration massique d'agent moussant. L'étude de Naguib et al. (2005) a montré que plus la quantité de CO_2 et N_2 dissoute dans du polypropylène est importante, plus la température de cristallisation diminue, ce qui conduit dans notre expérience à une diminution de t_r , caractéristique de la formation d'une couche de peau plus fine. En effet, la décomposition de l'azodicarbonamide utilisé en tant qu'agent moussant mène à la dissolution de CO_2 et de N_2 .

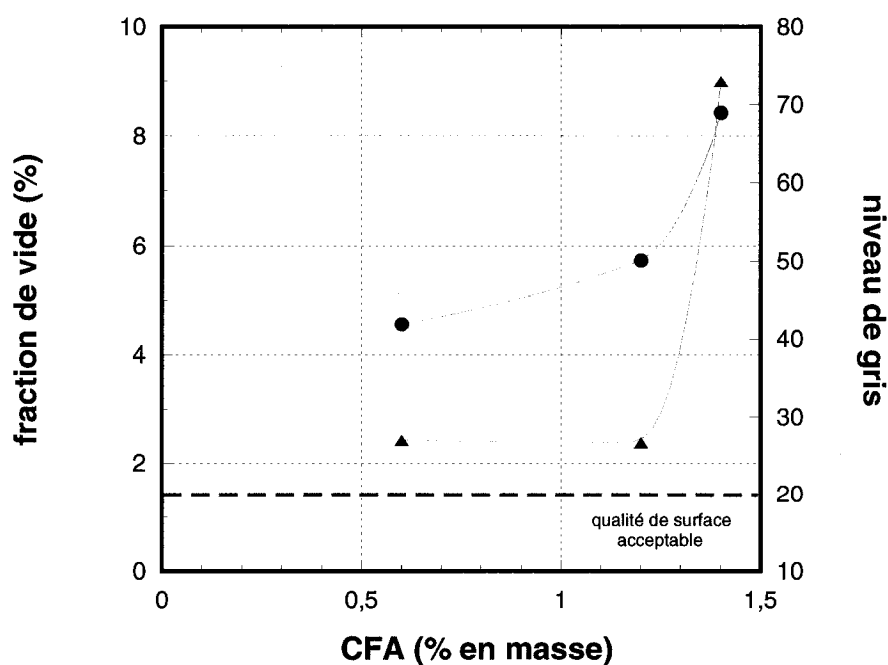


Fig. 3.9 Effet de la concentration massique d'agent moussant sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

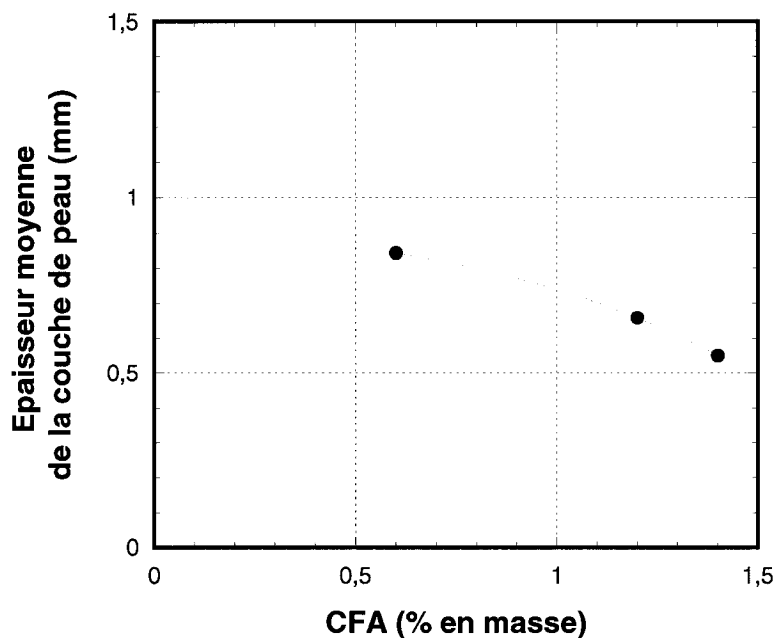


Fig. 3.10 Effet de concentration massique d'agent moussant sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

3.6 Influence de la longueur injectée

Pour augmenter la fraction de vide, la diminution du volume injecté (ou de la longueur) est la solution la plus directe mais la qualité de surface en est sévèrement altérée. D'après la Figure 3.11, la fraction volumique de cellules de mousse augmente de 3 à 20 % entre des longueurs injectées de 27 à 33 mm, ce qui correspond respectivement à des volumes injectés de 74 et de 90 % comparés au volume maximum.

La Figure 3.12 montre que la diminution de la longueur injectée entraîne la formation d'une couche de peau plus fine. En effet, son épaisseur moyenne est de 200 μm pour une longueur injectée de 27 mm. Pour l'instant cette dépendance demeure inexpliquée.

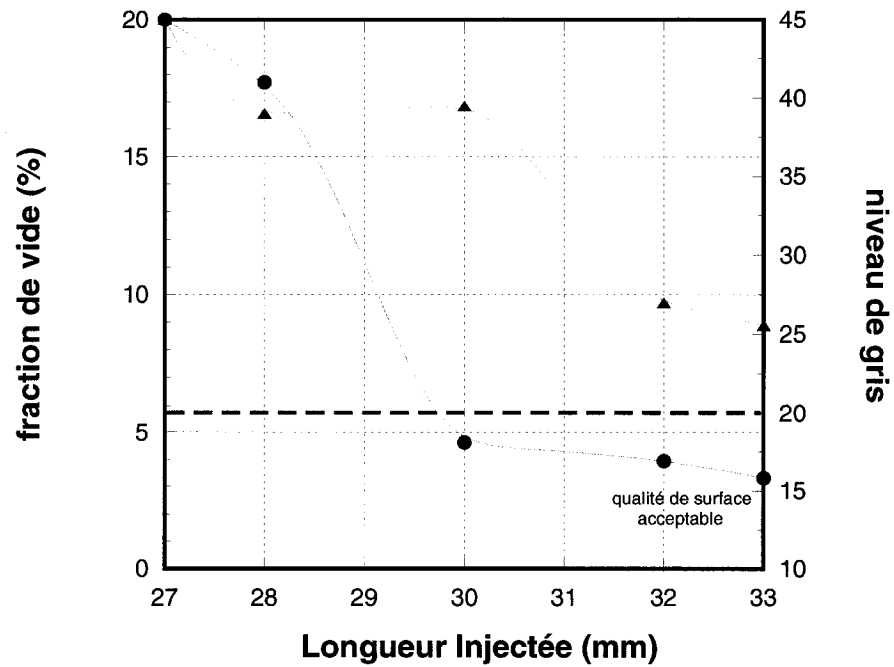


Fig. 3.11 Effet de la longueur injectée sur la fraction de vide et sur la qualité de surface évaluée en niveau de gris.

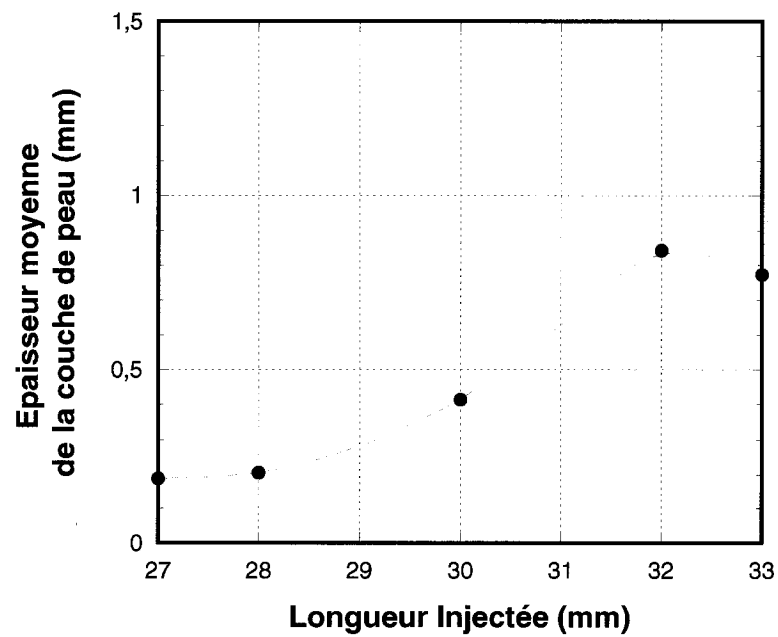


Fig. 3.12 Effet de la longueur injectée sur l'épaisseur moyenne de la couche de peau.

Cette étude préliminaire a permis la compréhension de l'influence des paramètres d'injection sur le moussage et le fini de surface des pièces moulées de TPO. Aussi le chapitre 4 utilisera ces résultats pour répondre à la problématique centrale de cette recherche avec des mélanges de TPO/PP-g-MA. Pour augmenter le degré de moussage des pièces tout en conservant une bonne qualité de surface, il faut obtenir un compromis entre une longueur injectée courte et une température de mélange faible. De plus Guo et al. (2006) montrent qu'un temps de cycle court est bénéfique pour l'aspect de surface.

CHAPITRE 4

DÉFAUTS DE SURFACE DE MOUSSES DE TPO MOULÉES PAR INJECTION POUR LE DOMAINE AUTOMOBILE

4.1 Présentation de l'article

Les TPO sont utilisés dans les applications extérieures de l'industrie automobile en raison de leurs propriétés mécaniques à basse température. Afin de construire des pièces automobiles de TPO plus légères, la technologie du moussage est associée au moulage par injection. Cependant la qualité de surface se trouve altérée. Guo et al. (2006) ont étudié les effets des paramètres d'injection sur la réduction en poids et sur la qualité de surface des échantillons de mousses de TPO moulées par injection. Mais réduire le poids de tels échantillons d'au moins 20 % tout en conservant un bon aspect de surface reste toutefois problématique.

Ce chapitre présente l'article soumis à *International Polymer Processing* en novembre 2006 par A. Santoni, M. C. Guo, M. C. Heuzey et P. J. Carreau sous le titre « Surface Defects of TPO Injected Foam Parts for Automotive Applications ». Les résultats des tests effectués sur différents mélanges de TPO/PP-g-MA y sont présentés ainsi que la stratégie qui a permis de produire des échantillons avec une réduction de poids de 24 % et une bonne qualité de surface. Pour finir, nous avons étudié les effets du PP-g-MA dans le système de TPO en réalisant des mesures rhéologiques et de spectroscopie photo acoustique infrarouge à transformée de Fourier (PA-FTIR).

4.2 Surface defects of TPO injected foam parts for automotive applications

Antoine Santoni, Ming-Cheng Guo, Marie-Claude Heuzey, Pierre J. Carreau

Center for Applied Research on Polymers and Composites (CREPEC)

Chemical Engineering Department, Ecole Polytechnique

PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montreal, Quebec, H3C 3A7, Canada

4.2.1 Abstract

Benefits of reduced vehicle weight can have an important environmental impact since there is a 6-8 % improvement in fuel efficiency for every 10 % in weight reduction. In this work, foaming technology is used to produce injection molded TPO parts (thermoplastic olefin compounds) for the automotive industry with a minimum of 20 % weight reduction while retaining a glossy surface quality. It was found by Guo et al. (2006) that the best strategy to raise the surface quality was to decrease the shot size, the cycling time and the temperature of the injected melt. However, the targeted objective of a minimum of 20 % weight reduction was not achieved in these preliminary experiments. Therefore, in this work a blend of TPO and maleic anhydride modified polypropylene (PP-g-MA) was used in order to promote TPO foamability and improve its surface quality. Under these conditions, we managed to produce injected molded TPO samples with a 24 % weight reduction and good surface quality. Moreover, we investigated the effect of PP-g-MA in the TPO system by performing rheological measurements and photoacoustic Fourier transform infrared (PA-FTIR) analysis to characterize the PP-g-MA physico-chemical interactions with TPO.

4.2.2 Introduction

In the context of environmental concerns related to global warming and the rise of greenhouse gas emissions, reduction of vehicle weight comes up as a viable energy-saving solution. For every 10 % in weight reduction, there is a 6-8 % improvement in fuel efficiency, and this translates into about 17-20 kg reduction in CO₂ over the lifetime of the vehicle per kg weight reduction. Furthermore, light weight is critical to novel energy supply systems such as fuel cell vehicles (Bradley et al. 2006). Polymeric foams are therefore potential candidates of lightweight primary materials for the transport industry. However, the automotive industry is also ruled by strict surface-quality norms. Class-A requirement is an industrial standard for exterior automotive parts. It is characterized, after the application of varnish, by an appearance (gloss, waviness, color) similar to that of traditional metal components (Neitzel et al. 2000). Reaching the required class-A surface quality while targeting weight reduction using polymeric foams remains a challenge in the automotive industry. The objective of this work was to decrease by 20 % the amount of thermoplastic polyolefin (TPO) used in injection molded bumper fascia by using foaming technology, without sacrificing the required class-A surface quality. In the next section, we review the most common surface defects observed on bulk and foamed polymeric parts, and more specifically on TPO parts.

4.2.2.1 Surface defects in bulk and foamed polymeric parts

Injection molding of polymers can result in surface defects that appear as regularly spaced wavelike lines in the perpendicular direction to the flow, called tiger stripes. These flow marks are apparently generated in the solidifying layer behind the three-phase contact line just after the melt has contacted the wall, and not at the free surface (Tredoux et al. 1999). Furthermore, the oscillating behaviour of the center line (fountain flow) between the upper and lower mold walls, that is hypothesized to be the cause of these flow marks, has been explained by a stick/slip instability mechanism (Hobbs 1996). In the case of TPO systems, flow marks have been

reported to be mainly composed of alternatively glossy and dull regions (Patham et al. 2005). The dull part is characterized by a highly stretched area between the polypropylene (PP) and the elastomeric ethylene-propylene rubber (EPR) component, due to an incomplete elastic relaxation during the fast solidification of the melt surface (Patham et al. 2005). However, our previous study with a bulk TPO did not demonstrate the appearance of wavelike defects, while its foam exhibited jetting and silver streaks (Guo et al. 2006). In general, morphological observations of the transverse section of foamed injected molded parts show a sandwich-like structure composed of two skin layers and a core where nucleation takes place (Bledzki and Faruk 2005). The skin layers are characterized by a 2D crystallized structure compared with the core that is a 3D structure. Lee et al. (2005) have defined the skin layer in foamed parts as the section near the walls where foaming cells are absent: the fast cooling at the walls prevents cell nucleation due to early solidification of the polymer. Actually, bubbles nucleated at the surface and causing some of the surface defects are assumed to come from an early nucleation in the nozzle because of a lack of pressure control (Guo et al. 2006). The most important disadvantage that faces the foaming process is the low surface quality of injected molded parts (Chien et al. 2004) that requires subsequent finishing. Co-injection molding may represent a solution: in this process a foamed core is embedded within a skin material. However, this technique encounters cost issues for industrial applications.

Another type of defect observed on polymeric parts is particle debonding (Neitzel et al. 2000). In automotive applications, fillers are generally used to increase stiffness and reduce the cost of the material. Filler pull-out results from a difference in the thermal expansion coefficient of the matrix and that of the filler. When the matrix freezes upon contact with the cold mold, the fillers retract differently, resulting in stretching within the matrix that lets appear some lines oriented in the flow direction (Neitzel et al. 2000). Pennington et al. (1999) and Moffit et al. (2002) have studied the surface and subsurface morphology of TPO injected molded parts by the step-scan photo acoustic Fourier transform infrared depth profiling technique, and have observed a stratification process. Due to the cooler surface of the mold, the

shear-induced crystallization appears normally at the surface. The close subsurface (0-5 μm from the surface) of the sample is characterized by a high density, non spherulitic PP with a high degree of orientation of the polymeric chains in the flow direction. Then, a transcrystallized PP region (5 to 7 μm deep) takes place where the talc concentration is the highest. From 8 to 20 μm , a rich EPR region is present with elongated oriented droplets system (Pennington et al. 1999), while even deeper in the bulk the PP becomes spherulitic with spherical droplets of EPR as a minor phase. Pennington et al (1999) also showed that melt and mold temperature, injection time, pressure and cooling rate modify the stratification of the skin layer due to shearing forces and thermal gradients. Considering the previous observations, it seems that the first components that would be seen on the surface of TPO samples would be crystallized PP and talc. Pennington et al. (1999) and Moffit et al. (2002) explained that talc had a better affinity for the PP crystalline region and that was the reason why talc reached its highest concentration near the surface. Moreover, the strain whitening behavior of TPO when PP is deformed to a certain extent of strain has been investigated (Wang et al. 2006). The excessive deformation seems to result in the formation of micro-voids caused by the separation of crystallites parallel to the loading direction, which strongly reflect visible light and give a whitened appearance.

The effects of injection parameters on the surface quality and the void fraction of molded TPO foams have been clarified in our previous investigation (Guo et al. 2006). Benefiting from this knowledge, this paper aims at finding the optimal injection settings that could meet the needs in terms of 20% weight reduction with a good surface quality. Furthermore, we have used PP grafted maleic anhydride (PP-g-MA) blended with TPO in order to increase the adhesion between the filler and the matrix (Huneault et al. 1999, Chow et al. 2005 and Mishra et al. 2005) and, hence, improve the surface quality. We also believe that the addition of PP-g-MA reduces the surface tension between the matrix and the gas in the foaming process. Actually, PP-g-MA has been used by Nam et al. (2002) to improve polarity and to produce sufficient interaction with the dissolved gas. Also, the theoretical work of Leung and Park (2005) has shown that the reduction of the matrix/gas surface tension is a mean to increase by several orders of magnitude the cell density. In this work, the effect of

PP-g-MA blended with TPO was investigated using rheology, morphological observations and photoacoustic Fourier transform infrared (PA-FTIR) spectroscopy. The PP-g-MA content was optimized in terms of the targeted weight reduction and surface quality.

4.2.3 Experimental

4.2.3.1 Materials

TPO Hifax TYC735 (Basell) designed for automotive exterior applications was used for the foaming experiments. Its melt flow rate (MFR) (230 °C/2.16kg) is 25g/10 min and its density at 25 °C is 0.96 g/mL. Two melting peaks were noted for this material in differential scanning calorimetry (DSC) measurements (PE-Pyris 1, Perkin Elmer) at a heating rate of 10 °C /min. The peaks were observed at 163 and 123 °C, respectively, which most probably represent the melting points of the polypropylene and polyethylene phases in the blend. Thermal gravimetric analysis (TGA 2950, TA instruments) indicates that 10 wt% of fillers were also included in the formulation (Guo et al. 2006). SEM analysis showed that talc is present as a filler, with “particles” of 5 to 10 µm long over 1 µm of diameter, and particles less than 1 µm of diameter. The presence of talc has been confirmed by FTIR analysis, as discussed later. Furthermore, as indicated by the resin black color, this TPO formulation also contains carbon black. An exothermic chemical foaming agent (CFA), azodicarbonamide (AZ) from Aldrich Chemicals, was used for the foaming experiments.

As compatibilizers, two PP-g-MA were used: Epolene G3015 from Eastman Chemicals Co. (47 000 g/ mol, 0.5 wt% of MA content) and Polybond 3002 from Uniroyal (440 000 g/mol, 0.25 wt% of MA content). TPO with 1, 2 and 4 wt% of Epolene and 1, 2, 5 and 10 wt% of Polybond were prepared using a Brabender internal mixer under nitrogen atmosphere at 180 °C, 50 RPM and a mixing time of

12 min, They were respectively named EP1, 2, 4 and PB1, 2, 5, 10 and 100 (PB100 is the pure Polybond sample). Table 4.1 presents the sample nomenclature and composition, along with the injection molding parameters used for the foaming experiments (discussed below).

4.2.3.2 Rheology of TPO

The linear viscoelastic (LVE) properties of the different blends were obtained using a rotational rheometer (SR-5000, Rheometric Scientific) in controlled stress mode equipped with 25 mm parallel plates. The commercial software NLREG® was used to determine the relaxation spectra of the materials and to calculate the LVE properties. Using a hydraulic press, disks of 25 mm diameter for shear rheology and rectangular sheets (18 mm x 13 mm x 0.6 mm) for elongational testing were prepared. As this TPO showed a low thermal stability, the shear measurements were conducted at 180 °C, at a stress amplitude of 30 Pa for the low frequency range and of 150 Pa for the high frequencies. The elongational tests were performed at 180 °C using the SER-HV-A01 geometry (Xpansion Instruments, LLC) hosted on a strain-controlled rheometer (ARES, Rheometric Scientific).

4.2.3.3 Foaming experiments and characterization of surface defects

Injection foamed parts were produced in a rectangular mold (126 mm x 32 mm x 3 mm) using an all-electric injection molding machine (Sumitomo SE50S, screw diameter = 32 mm). The control parameters were injection velocity, melt and mold temperature, back pressure and cycling time. However, as we dealt with foaming, no holding pressure was set (Guo et al. 2006). The operating parameters used are presented in Table 4.1.

Since that produced sample parts without surface defects were completely black, and that the appearing defects were whitish irregular lines on the surface (Figure 4.1 (a)), we decided to use these characteristics for the assessment and

quantification of the surface quality. Therefore, the procedure to characterize the surface quality was to scan the samples with a commercial scanner (Epson Stylux CX1500), generating an image of the surface in 8 grey levels (300X300 dpi). Each pixel of the sample image was coded with a value between 0 and 255 (0 for pure black and 255 for white); post-treatment consisted in averaging (Image-Pro Plus software, Media Cybernetics) the grey level over the entire surface sample to get a single value. From our qualitative observations, we set the value of the mean grey intensity to 20 for an acceptable surface quality. Later on, we found out that this procedure had also been used for the study of the strain whitening behavior of PP by Wang et al. (2006).

To probe the morphology of the unfoamed TPO, cross sections of injected molded parts were immersed in liquid *n*-heptane during 15 min at 50 °C in order to etch the elastomeric phase of the TPO. The etched samples were analyzed using scanning electron microscopy (SEM, JSM-840). In addition, the foamed parts inner structure was characterized by SEM using nitrogen freeze fractured samples. We noticed that the local void fraction of foamed cells, acquired by image analysis (Sigma Pro Scan, Aspire Intl), was not constant along the flow direction, as already reported by Arefmanesh and Advani (1995). Consequently, the global void fraction of the samples, related to weight reduction, was evaluated using a mean value over seven different positions (every 20 mm) in the axial direction.

4.2.3.4 Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

Photo-acoustic FTIR experiments were carried on a FTS 6000 Spectrometer from Biorad at a resolution of 4 cm⁻¹. The infrared spectra were recorded in the range between 400 and 4000 cm⁻¹ by integrating 64 scans. For the PP-g-MA materials (Epolene and Polybond), pellets were put directly in the FTIR chamber, while for the Epolene- and Polybond-TPO blends, the characterized samples were collected from the center of the bulk in the internal mixer after blending. Furthermore, samples cut

from the surface of foamed injected molded TPO, EP1 and PB2 parts were also examined.

4.2.4 Results and discussion

4.2.4.1 Characterization and optimization of TPO injection foam surfaces

Figure 4.1 (a) presents a scanned surface image of a typical foamed injection molded TPO part. The grey level, as described previously, mirrors the entire surface quality. Two different zones clearly appear: the first one near the gate (at the bottom) is characterized by several large defects that are assumed to be stretched bubbles at the sample surface. Guo et al. (2006) explained that the lack of pressure control in the sprue may be responsible for early nucleation that causes such surface morphology. The second zone, further in the flow direction, is defined by a finer structure shown by SEM micrographs in Figure 4.1 (b) and (c). Moreover, no tiger stripes are seen as we do not notice the presence of wavelike defects at the sample surface.

To evaluate the effect of adding PP-g-MA to TPO on the surface quality, fixed settings of the injection parameters were used (Table 4.1). The results are compared in Figure 4.2 by plotting the mean average grey level (y coordinate) vs. the void fraction (x coordinate) and to confront it with the targeted void fraction (20 %) – surface quality (intensity < 20) objective zone. For the injection settings used, there was no need to add more than 1 wt% of Epolene G3015 because it did not promote a larger void fraction than 15.4 % and represented a drawback in terms of surface quality. For Polybond 3002, there was a significant increase of the void fraction between 2 and 5 wt% addition of the compatibilizer: the void fraction rose from 8.6 to 15.6 % with no degradation of the surface quality. However, using 10 wt% instead 5 wt% did not show any advantage.

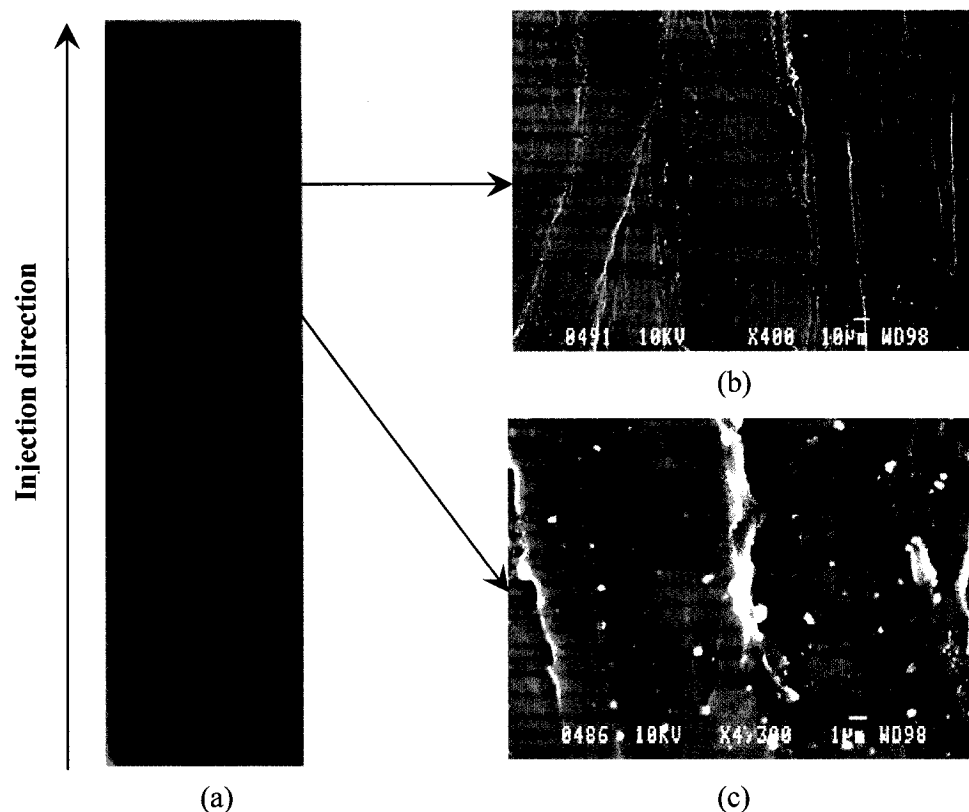


Figure 4.1 (a) Scanned surface image of a foamed injection molded TPO sample ($L = 126$ mm); SEM images of surface defects at (b) $10\ \mu\text{m}$ and (c) $1\ \mu\text{m}$ scales.

Seeing the positive effect of PP-g-MA on the resulting foams in terms of void fraction and surface quality, we decided to select four blends, i.e. EP1, EP2, PB2 and PB5, and to optimize for those the injection parameters in order to reach the targeted objective. From our previous study (Guo et al. 2006), we chose a shorter cycle time and lower melt temperature to promote a better surface quality, and a smaller shot size to increase the void fraction. The results of these optimized tests are also presented in Figure 4.2 with the nomenclature of PB2* and PB5* (Figure 2 (a)), and EP1* and EP2* (Figure 4.2 (b)). As an experimental issue, it was more difficult to decrease the shot size for blends containing PP-g-MA as it became impossible to completely fill the mold. This behavior is discussed further in the section on rheological properties of the blends. The resulting optimized parameters conducting to a better ratio between void fraction and surface quality are presented in Table 4.1

for samples EP1*, EP2*, PB2* and PB5*. As can be seen in Figure 4.2, PB2* reached the objective zone. Concerning the other PP-g-MA-TPO blends, other settings than those used in Table 4.1 in terms of melt temperature, shot size and cycling time may allow reaching as well the objective.

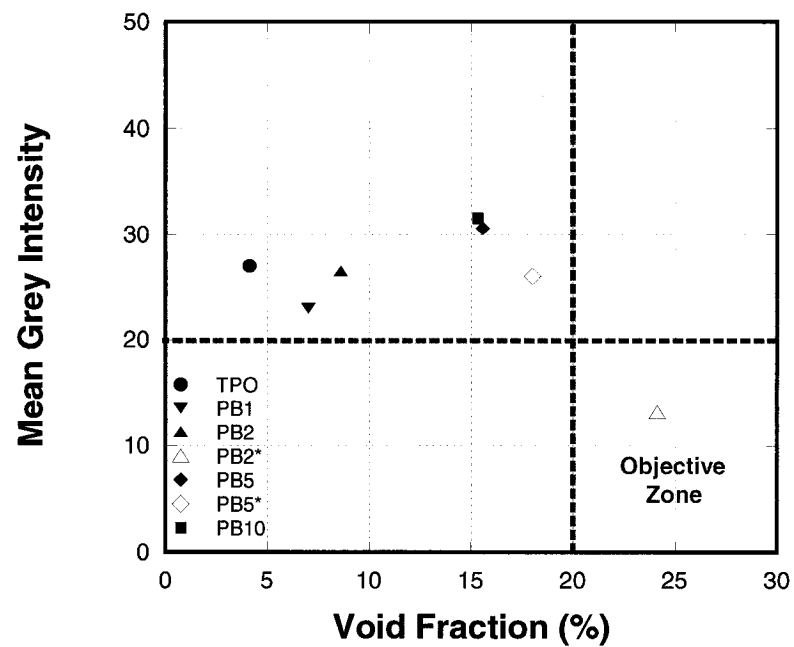
Table 4.1 Nomenclature and injection parameters for the various samples. Injection velocity = 200 mm/s, mold temperature = 25 °C, back pressure = 2 MPa.

Sample	Material	CFA wt%	Melt T° (°C)	Shot size (***) (mm, %)	Cycling time (s)
TPO	TPO	0.6	200	32 (88%)	45
EP1	EP1	0.6	200	32 (88%)	45
EP2	EP2	0.6	200	32 (88%)	45
EP4	EP4	0.6	200	32 (88%)	45
PB1	PB1	0.6	200	32 (88%)	45
PB2	PB2	0.6	200	32 (88%)	45
PB5	PB5	0.6	200	32 (88%)	45
PB10	PB10	0.6	200	32 (88%)	45
EP1*	EP1	0.6	200	31 (85%)	25
EP2*	EP2	0.6	190	31(85%)	25
PB2*	PB2	0.6	190	29.5 (80%)	25
PB5*	PB5	0.6	200	30 (82%)	25
TPO**	TPO	0.6	200	27 (80%)	45
TPO-0	TPO	0	200	32 (88%)	45

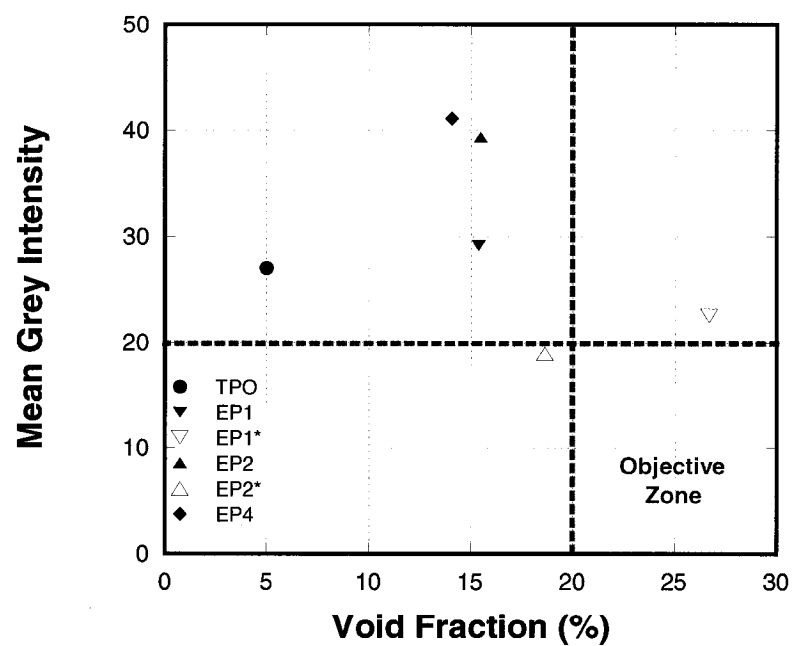
(*): PP-g-MA containing samples produced with optimized injection molding conditions.

(**): modified injection molding conditions for pure TPO.

(***): shot size also shown in % of the maximum value (36.5 mm).



(a)



(b)

Figure 4.2 Mean grey intensity (surface quality) vs. void fraction for (a) Polybond and (b) Epolene TPO-based blends. The right-end lower corner represents the targeted zone.

Figure 4.3 shows the scanned surface images of an unfoamed TPO sample (TPO-0), a foamed TPO (TPO), and modified samples PB2* and TPO** obtained using the specific injection settings presented in Table 4.1. Visual observation of surface quality for a TPO sample with a similar void fraction as for the optimized case of PB2* (sample TPO**) obtained by decreasing the shot size to 27 mm (80% of the full shot), showed that it had a terrible impact on the surface quality (Figure 4.3 (d)). We should also mention that higher melt temperature was a drawback for the surface quality of these samples (Guo et al. 2006) since the CFA used is exothermic, and it was more difficult to reach a good surface quality at high cell density.. However, comparing two injected molded parts with the same volume fraction of foamed cells (0.24), i.e PB2* and TPO** samples (Figure 4.3 (c) and (d), respectively), we observe that the addition of PP-g-MA plays a substantial, positive role on the surface quality.

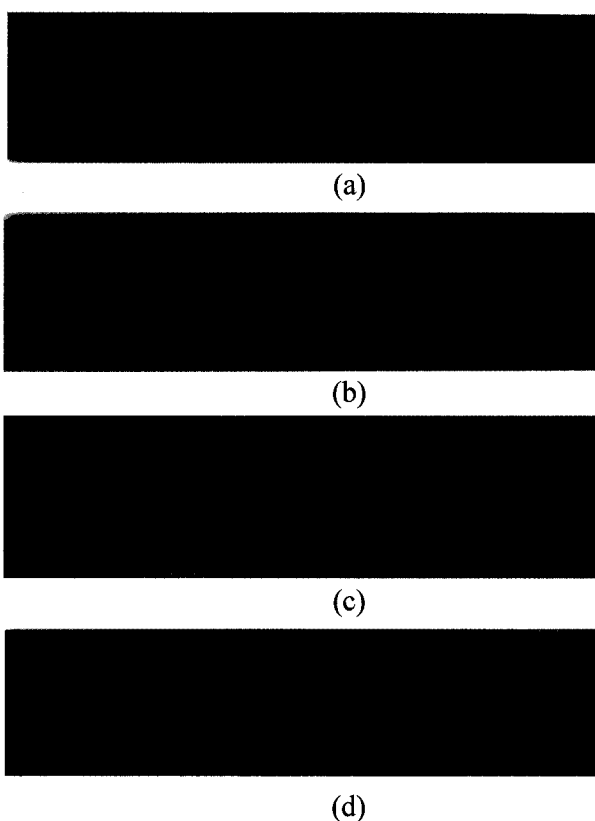


Figure 4.3 Scanned surface images of different injected samples: (a) TPO-0 with 0 % void /14 grey intensity; (b) TPO with 4.7 % void /27 grey intensity; (c) PB2* with 24 % void /13 grey intensity; and (d) TPO** with 24 % void /47 grey intensity.

4.2.4.2 Morphology of the foamed samples

Figure 4.4 (a) represents a SEM micrograph (scale bar of 1 mm) of the full cross-section of a foamed injected TPO sample, with the injection direction from left to right. We can observe a layered system with two skin layers where the melt contacted the mold, and a core with cell nucleation and growth taking place in the bulk. Figures 4.4 (b) and (c) show SEM micrographs (scale bar of 10 μm) of *n*-heptane etched cross sections near the skin layer (b) and in the bulk (c). The EPR minor phase is absent from the surface of the sample, then appears as elongated droplets and finally in spherical form in the bulk. The distribution of the EPR phase is coherent with the stratification model proposed by Pennington et al. (1999). Figure 4.5 compares the morphology of a freeze-fractured unblended TPO sample with those of the optimized compositions PP-g-MA blends, i.e. samples PB2* and EP1*. Obviously, adding maleic anhydride results in a better embedding of the mineral filler in the matrix, since the talc surface is better wetted by the polymer.

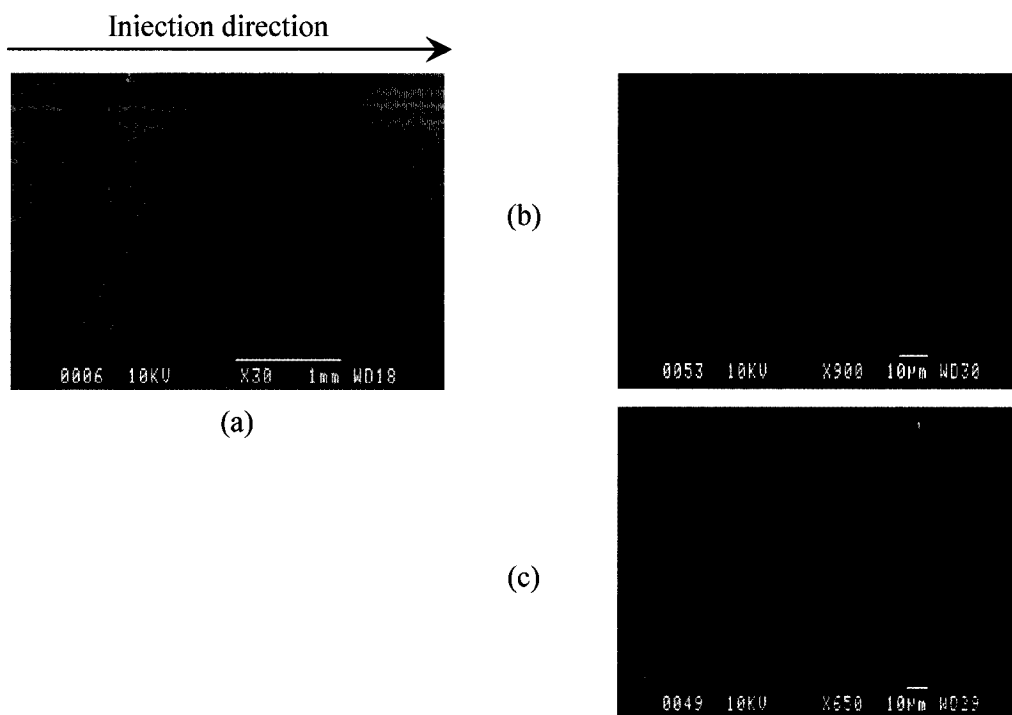


Figure 4.4 SEM images of (a) an unfoamed TPO sample, and etched cross-sections (15 min. *n*-heptane etching at 50°C): (b) near the skin layer and (c) in the bulk.

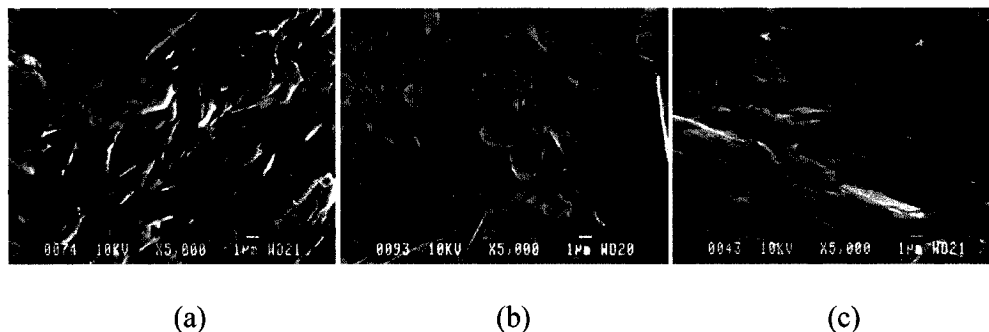
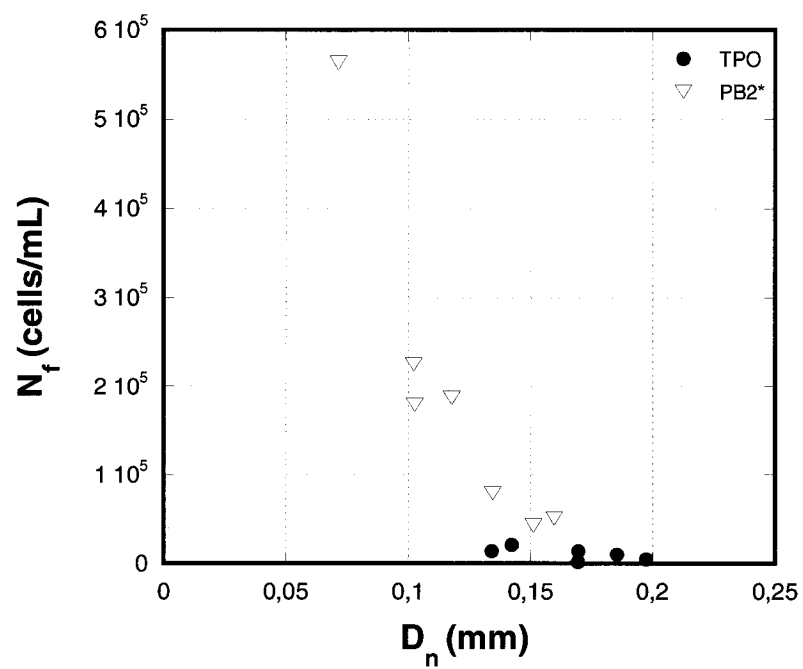
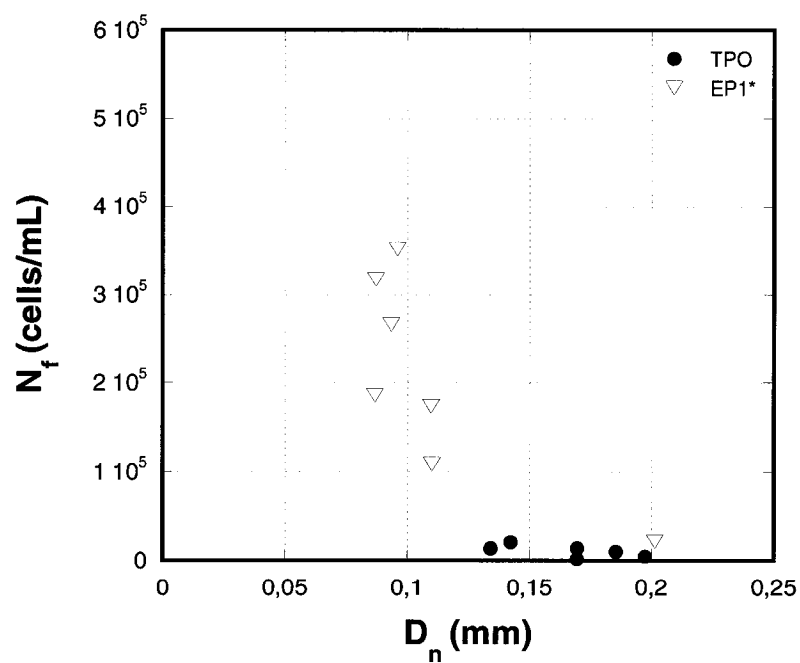


Figure 4.5 SEM images of cross-sections: focus on the talc fillers for (a) TPO, (b) PB2* and (c) EP1* samples.

In this paper, the void fraction is always reported as the mean value of the local cell volume fraction assessed from seven regularly spaced positions along the flow direction. As an exception, Figure 4.6 presents the cell density (N_f) vs. the cell mean average diameter (D_n) for each of these seven locations, using the experimental protocol defined in Chen et al. (2004). We compare in Figure 4.6 the cell morphology of the samples containing the optimal compositions of PP-g-MA (PB2* and EP1*) and the pure TPO material. We see that the cell density is two orders of magnitude larger for the PP-g-MA blends, and at any position the cell size is much smaller. The addition of PP-g-MA may diminish the surface tension of the polymer/gas mixture, as mentioned previously, therefore rising the nucleation rate and decreasing the critical radius for nucleation, resulting in a larger cell density and smaller cell sizes.



(a)

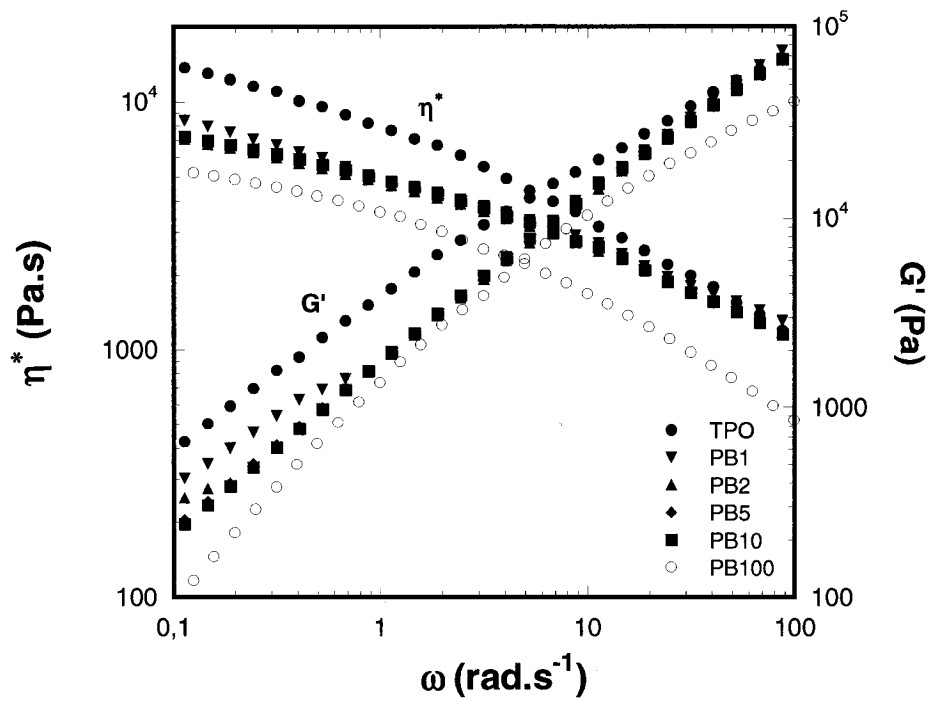


(b)

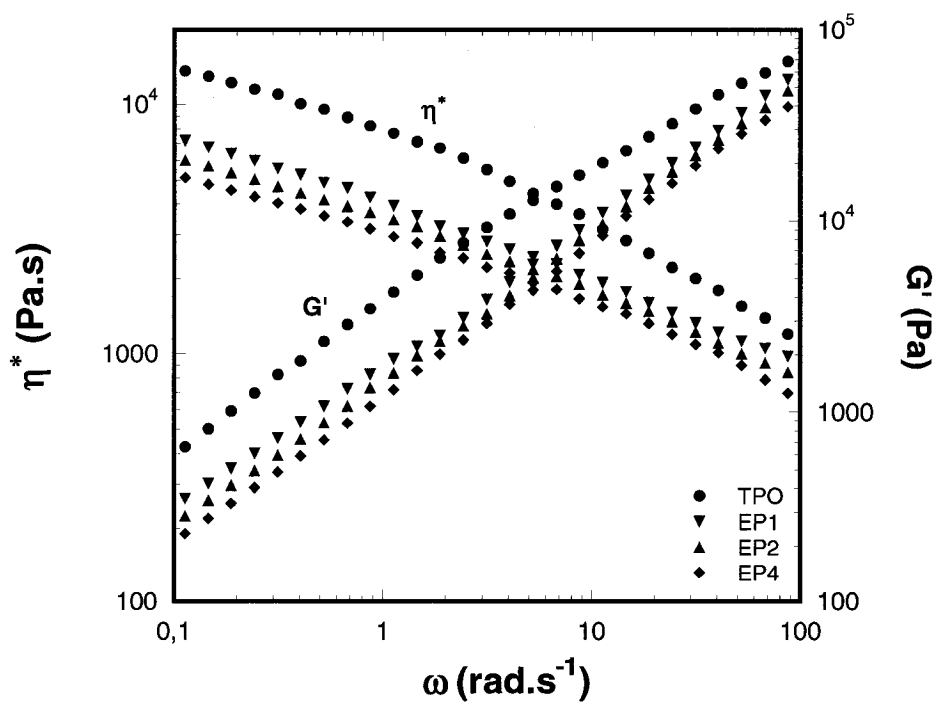
Figure 4.6 Cell density (N_f) vs. the number average cell diameter (D_n) for (a) TPO and PB2*, and (b) TPO and EP1* (b). Each point represents the value evaluated at one of the seven positions along the flow direction.

4.2.4.3 Rheological characterization

The foaming experiments showed that it was more difficult to fill out the mold at small shot size with the samples containing the compatibilizers. To elucidate the situation, we investigated the rheological properties of the PP-g-MA-TPO blends. Figure 4.7 presents the elastic modulus G' and complex viscosity η^* measured at 180 °C for the pure TPO material and for the Polybond (Figure 4.7 (a)) and Epolene (Figure 7 (b)) based blends. Adding PP-g-MA to TPO clearly reduces the complex viscosity, mostly at low frequency. Actually, even for Polybond 3002 that has a molecular weight of 440 000 g/mol, the zero shear viscosity is lower than that of the unblended TPO, probably due to the high molecular weight of the elastomer. According to Boucard et al. (2003), the complex viscosity at low frequency is larger due to the presence of the mineral particles. Talc fillers with non-negligible aspect ratio are not oriented in the flow direction and promote flow resistance, while at high frequency the particles are oriented along the flow and the complex viscosity is not altered. The decrease of the complex viscosity at low frequency with the addition of Epolene G3015 and Polybond 3002 results from the effect of the PP-g-MA acting as a compatibilizer for the talc and promoting dispersion (suppression of large aggregates). A dilution effect could also be an explanation since the complex viscosity of the pure Polybond system is smaller than that of TPO at all frequencies. However, we notice that the blends of TPO-Polybond 3002 do not show such a decrease at high frequency, ruling out the hypothesis of a dilution effect. In fact, maleic anhydride reacts with talc to create hydrogen bonds (Huneault et al. 1999), and the grafting on the talc surface allows a better dispersion of the mineral filler in the TPO matrix. It is worth noting that the effect of Epolene G3015 in reducing the complex viscosity is more important than Polybond since the molecular weight of its PP chains is lower (47 000 g/mol). Examining the complex viscosity and the elastic modulus, we note that adding more than 2 wt% of Polybond 3002 does not impact further these properties, while for the Epolene-based blends the viscosity and the modulus consistently decrease with the addition of the compatibilizer. Finally, the complex viscosity of PP-g-MA Epolene G3015 has not been presented because of the impossibility to prepare an appropriate homogenous sample for rheometry



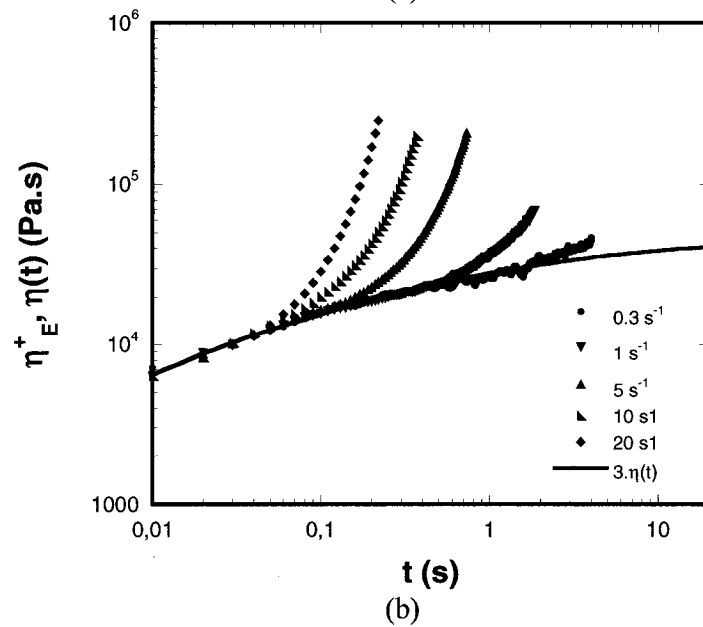
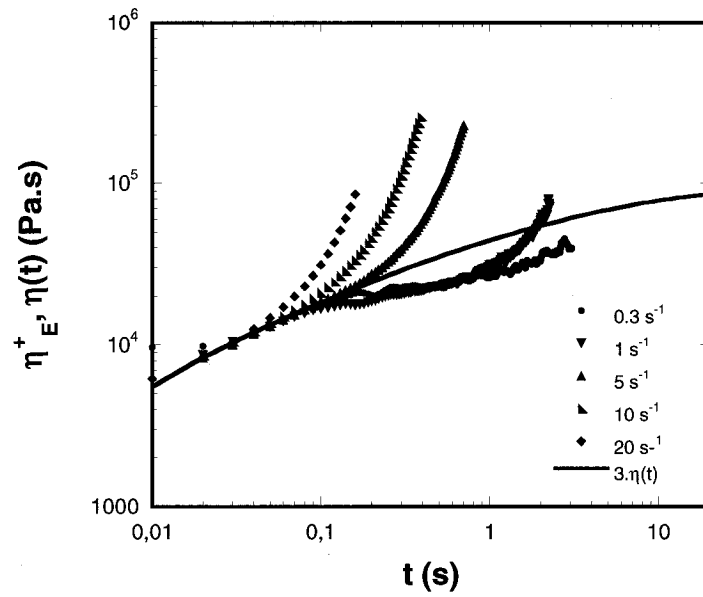
(a)



(b)

Figure 4.7 Complex viscosity and elastic modulus as functions of frequency at 180 °C for TPO and (a) Polybond and (b) Epolene based blends.

Figure 4.8 reports the tensile stress growth coefficients for TPO and PB2 at different elongational rates, i.e. 0.3, 1, 5, 10, 20 s^{-1} . The TPO and blended TPO samples all exhibit a strain hardening behavior. No significant changes are observed in the transient elongational viscosity, let alone reductions at any time and any rates when adding PP-g-MA. Contrary to expectations, the elongational tests fail to explain the difficulty in filling out the mold at small shot size with samples containing the compatibilizers.



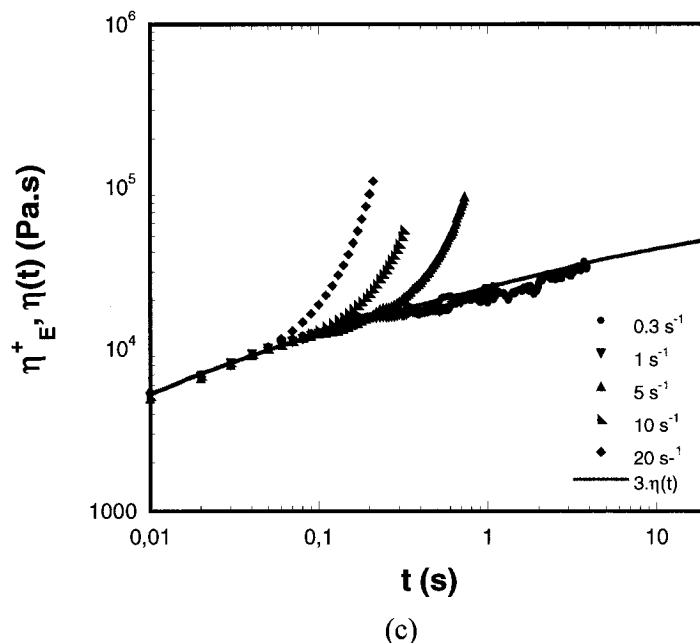


Figure 4.8 Tensile stress growth coefficients measured at five different strain rates and at 180 °C for (a) TPO, (b) PB2 and (c) EP1. The linear behavior $\eta_E(t) = 3\eta(t)$ has been evaluated from LVE measurements in small-amplitude oscillatory shear.

4.2.4.4 FTIR Spectroscopy

In order to understand the positive effect of the compatibilizers on the foamability and surface quality of TPO parts, FTIR spectroscopy analysis was carried out on various samples. Results obtained on the FTIR range used in the investigation, i.e from 400 to 4000 cm^{-1} , for the TPO and the PP-g-MA modified samples, are presented in Figure 4.9. In all the TPO based samples the presence of talc is confirmed (Pennington et al. 1999, Hobbs 1996 and Leong et al. 2005) by the peaks at 1019 cm^{-1} and at 3676 cm^{-1} , due to the Si-O stretching and the presence of free -OH at the mineral surface, respectively. Concerning the grafted maleic anhydride, its presence is confirmed in both PP-g-MA compatibilizer containing samples by the weak doublets at 1792 and 1784 cm^{-1} (Sclavons et al. 2000 and Denac et al. 2004), representative of the symmetric and asymmetric stretching of C=O.

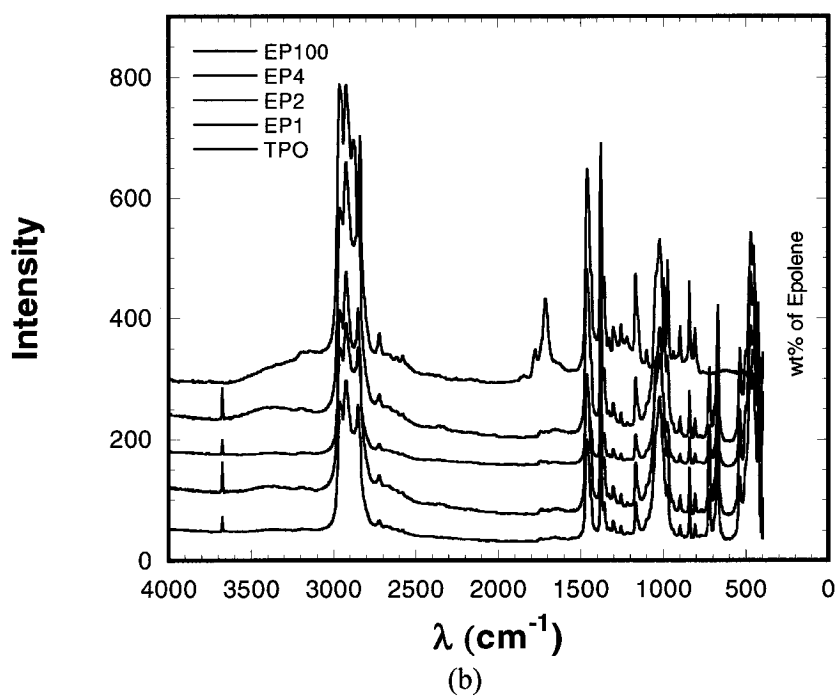
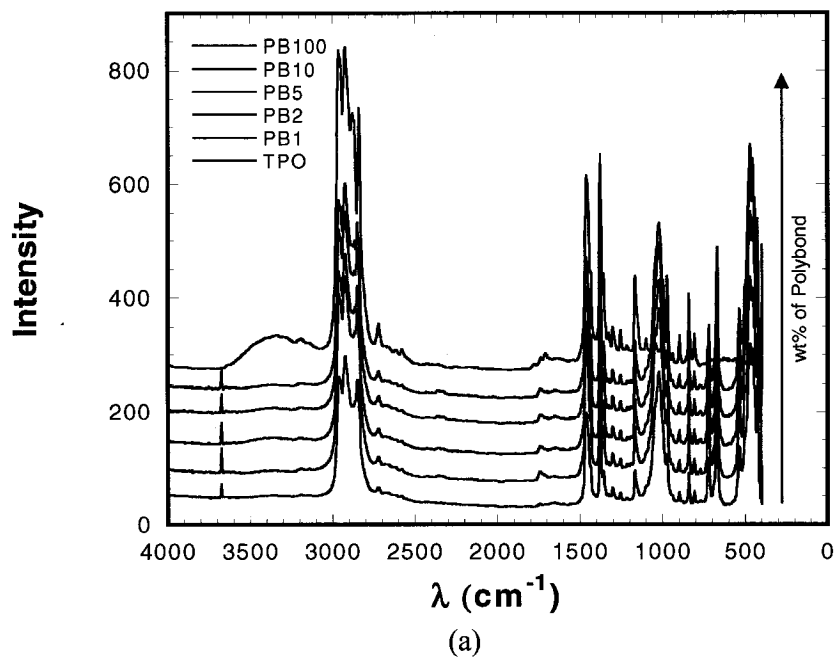
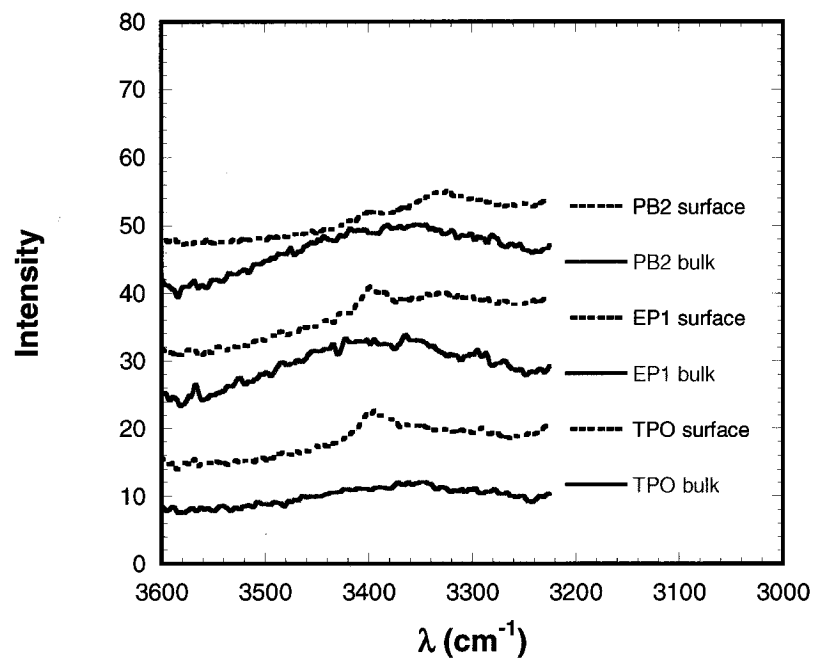
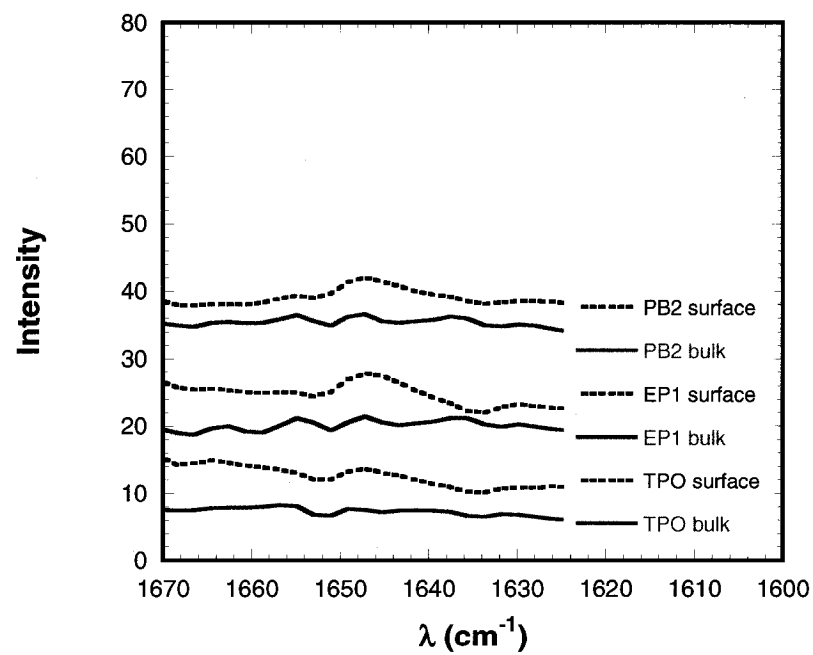


Figure 4.9 FTIR spectra ranging from 400 to 4000 cm^{-1} for TPO and (a) Polybond and (b) Epolene based blends.

Overall, no significant changes on the amplitude of the PP and EPR (Pennington et al. 1999) representative bands are seen. However, FTIR spectra collected on surface samples of foamed injected molded TPO, EP1 and PB2 show two singular peaks at 3400 and 1645 cm^{-1} (Figure 4.10) that are absent on the FTIR measurements of the corresponding materials obtained in the bulk of samples from the internal mixer (also shown in Figure 4.10). The first of these peaks results from N-H stretching, while the second one is from C=O stretching. These suggest the presence of erucamide (Browning et al. 2006), an unsaturated long chain carboxylic acid amine. This component is an additive generally used in TPO materials for improving its scratch resistance. The hypothesized property of erucamide is to migrate at the surface near the mold wall to form a waxy layer that promotes slip at the surface. This property could explain why these characteristics bands are not seen in bulk samples from the internal mixer but only on the surface of injected PP-g-MA-TPO blend samples, the concentration of erucamide in bulk samples would be too low to be detected. However, according to the study of Browning et al. (2006), the use of this lubricant in the presence of talc rises an important issue: erucamide may adsorb physically on the mineral surface and promote aggregation of talc, an occurrence that is undesirable for both surface quality and material resistance. Moreover, this physical interaction may reduce the amount of lubricant that can migrate to the surface. That is why the use of a slip agent such as erucamide in mineral-filled compounds should be coupled to a surface treatment of the filler. The FTIR spectra of bulk and surface samples show also the presence of phosphate groups (2360 and 2340 cm^{-1}), combined with the occurrence of peaks at 1454, 680 and 533 cm^{-1} , revealing that talc also reacted with Lica 12 (Leong et al. 2005). Consequently, the modified talc surface, hydrogen bonded to Lica 12 should interact less with erucamide. As a result, the use of PP-g-MA in TPO that contains surface-treated talc would favor migration of the erucamide lubricant to the melt surface during molding. This may explain why the addition of PP-g-MA provides a better surface quality of the injected molded parts of TPO.



(a)



(b)

Figure 4.10 Comparison of FTIR spectra ranging from (a) 3000 to 3600 cm^{-1} and (b) 1620 to 1670 cm^{-1} , for TPO, EP1 and PB2. Samples selected in the bulk after preparation in an internal mixer and at the surface of injection molded corresponding blends.

4.2.5 Conclusions

In this study, the targeted objective of a 20 % weight reduction using foaming technology, while retaining a good surface quality, has been reached for a TPO system containing a PP-g-MA compatibilizer. The PP-g-MA compatibilizer for the polymer gas/mixture promoted larger void fraction values. It is hypothesized that this was achieved due to a decrease of the surface tension between TPO and the CO₂ and N₂ gas. Moreover, the use of PP-g-MA in TPO also allowed a better compatibilization of the talc with the matrix. This explains why the addition of PP-g-MA provides a better surface quality as seen in the injection molding experiments. According to the conclusions of a systematic study about injection molding of TPO foams (Guo et al. 2006), the injection parameters for our systems were optimized in order to produce samples that met the targeted objective by decreasing shot size, cycling time and melt temperature. Future work will focus on TPO formulations to provide a better understanding of the individual component interactions in the global system.

4.2.6 Acknowledgements

This project has been funded by a grant of NSERC-Center of Excellence Network “The Automobile of the 21st Century”, for which we are most grateful. The authors also wish to thank Decoma for supplying the TPO.

4.2.7 References

- Arefmanesh, A., Advani, S. G., "Nonisothermal Bubble Growth in Polymeric Foams", *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 252-260 (1995)
- Bledzki, A. K., Faruk, O., "Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1090-1096 (2005)
- Boucard, S., Duchet, J., Gérard, J. F., Prele, P., Gonzalez, S., "Processing of Polypropylene Clay Hybrids" *Macromol. Symp.*, **194**, 241-246 (2003)
- Bradley, T., Oberland, M., Jeremiah, D., Jassal, S., "New Technologies Provide Cost-effective Manufacturing Processes for Automotive Lightweight Materials", Frost and Sullivan Press Release, D394 (5 April 2006)
- Browning, R., Lim, G. T., Moyse, A., Sun, L., Sue, H. J., "Effects of Slip Agent and Talc Surface-Treatment on the Scratch Behavior of Thermoplastic Olefins", *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 601-608 (2006)
- Chen, X., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., "Rheological Properties of Injection Molded LDPE and mPE Foams", *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2158-2164 (2004)
- Chien, R. D., Chen, S. C., Lee, P. H., Huang, J. S., "Study on the Molding Characteristics and Mechanical Properties of Injection-Molded Foaming Polypropylene Parts", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **23**, 429-444 (2004)
- Chow, W. S., Bakar, A. A., Mohd Ishak, Z. A., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S., "Effect of Maleic Anhydride-Grafted Ethylene-Polypropylene Rubber on the Mechanical, Rheological and Morphological Properties of Organoclay Reinforced Polyamide-6/Polypropylene Nanocomposites", *Euro. Polym. J.*, **41**, 687-696 (2005)
- Denac, M., Musil, V., Ranogajec, F., Smith, I., "Influence of Talc and SEBS-g-MA on PP/SEBS-g-MA/Talc Composites under Gamma Irradiation Sterilization Conditions", *Macromol. Symp.*, **217**, 401-412 (2004)
- Guo, M. C., Santoni, A., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., "Occurrence of Surface Defects in TPO Injection Foamed Automotive Parts", SPE TopCon - 5th International Conference on Thermoplastic Foams (Chicago IL., Sept. 2006)
- Hobbs, S. Y., "The Development of Flow Instabilities During the Injection Molding

- of Multicomponent Resins", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1489-1494 (1996)
- Huneault, M. A., Godfroy, P. G., Lafleur, P. G., "Performance of Talc/Ethylene-Octene Copolymer/Polypropylene Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1130-1138 (1999)
- Lee, J. J., Cha, S. W., "Influence of Mould Temperature on the Thickness of a Skin Layer and Impact Strength in the Microcellular Injection Moulding Process", *Cell. Polym.*, **24**, 279-297 (2005)
- Leong, Y. W., Abu Bakar, M. B., Ishak, Z. A. M., Ariffin, A., "Effects of Filler Treatments on the Mechanical, Flow, Thermal, and Morphological Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 413-426 (2005)
- Leung, S. N., Li, H., Park, C. B., "Evaluation of Classical Nucleation Theory Using Visualization Data", *SPE - ANTEC paper*, 2592-2596 (2005)
- Mishra, J. K., Hwang, K. J., Ha, C. S., "Preparation, Mechanical and Rheological Properties of a Thermoplastic Polyolefin (TPO)/Organoclay Nanocomposite with Reference to the Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene as a Compatibilizer", *Polym.*, **46**, 1995-2002 (2005)
- Moffit, M., Rharbi, Y., Chen, W., Tong, J. D., Winnik, M. A., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., Kornfield, J. A., Ryntz, R. A., "Stratified Morphology of a Propylene/Elastomer Blend Following Channel Flow", *J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2842-2859 (2002)
- Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., "Foam Processing and Cellular Structure of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1907-1918 (2002)
- Neitzel, M., Blinzler, M., Edelman, K. Hoecker, F., "Surface Quality Characterization of Textile-Reinforced Thermoplastics", *Polym. Compos.*, **21**, 630-635 (2000)
- Patham, B., Papworth, P., Jayaraman, K., Shu, C., Wolkowicz, M. D., "Flow Marks in Injection Molding of Polypropylene and Ethylene-Propylene Elastomer Blends: Analysis of Morphology and Rheology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 423-434 (2005)
- Pennington, B. D., Ryntz, R. A., Urban, M. W., "Stratification in Thermoplastic Olefins (TPO); Photoacoustic FT-IR Depth Profiling Studies", *Polym.*, **40**, 4795-

4803 (1999)

Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R. Laurent, M., Thyron, F. C., "Quantification of the Maleic Anhydride Grafted onto Polypropylene by Chemical and Viscosimetric Titrations, and FTIR Spectroscopy", *Polym.*, **41**, 1989-1999 (2000)

Tredoux, L., Satoh, I., Kurosaki, Y., "Investigation of Wave-Like Flow Marks in Injection Molding: Flow Visualization and Micro-Geometry", *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2233-2241 (1999)

Wang, P., Hutchings, I. M., Duncan, S. J., Jenkins, L., Woo, E., "Strain Whitening of a Thermoplastic Olefin Material", *J. Mater. Sci.*, **41**, 4847-4859 (2006)

CHAPITRE 5

DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Réalisation de l'objectif

Dans le chapitre concernant la présentation de l'article, nous avons montré qu'il est possible d'atteindre une réduction de poids d'au moins 20 % avec une bonne qualité de surface. Mais ce qui est d'autant plus remarquable c'est que seul l'ajout de 2 % de PP-g-MA et 0.6 % en poids d'agent moussant ont été nécessaires à la mise en forme de l'échantillon qui répond aux critères de cette recherche. Et en termes d'application industrielle, ceci constitue un avantage certain puisque le recours à une machine à co-injection n'est pas rendu nécessaire pour le TPO étudié.

Nous avons de plus montré par des mesures rhéologiques, au chapitre 4, que le PP-g-MA améliorait la compatibilité des particules de talc avec la matrice de TPO, ce qui agit aussi positivement sur l'état de surface. L'utilisation de la spectroscopie à transformée de Fourier a permis de montrer la présence d'un traitement de surface du talc ainsi que d'un lubrifiant, en l'occurrence l'érucamide. Browning et al. (2006) ont étudié les effets d'un agent glissant tel que l'érucamide, et d'un traitement de surface du talc sur la capacité de résistance aux rayures d'un mélange de TPO. Le procédé expérimental consistait à appliquer à la surface de pièces de TPO moulées par injection le déplacement d'une bille en acier inoxydable d'un diamètre de 1 mm à une vitesse de 100 mm/s sous une force normale de 1 à 50 N. Les défauts de surface ont été mesurés grâce au niveau de gris. Ainsi, un système sans érucamide et sans traitement de surface du talc a résisté jusqu'à une force normale de 5.01 N avant l'apparition de rayures. En ce qui concerne le système sans traitement de surface et comportant 0.6 % en poids de lubrifiant, la force critique a été de 11.35 N, alors que pour un système avec du talc traité et 0.3 % d'érucamide, celle-ci a augmenté jusqu'à

17.17 N. Il y a donc synergie dans l'utilisation couplée de l'érucamide et d'un traitement de surface du talc, puisque ce dernier permettrait une meilleure migration du lubrifiant à la surface libre du TPO moulé. Dans notre projet, cette migration a été mise en évidence grâce à des mesures par spectroscopie infrarouge (FTIR) (section 4.2.4.4). Cependant, la concentration d'érucamide étant juste assez importante pour être détectée, nous n'avons pas pu quantifier la concentration de ce composé à la surface des pièces moulées en fonction de la quantité de PP-g-MA ajoutée. Il faut mentionner que Browning et al. (2006) ont étudié la résistance aux rayures à température ambiante de pièces déjà moulées, il faut donc éviter de faire une correspondance trop directe entre les résultats de leur recherche et l'apparition de défauts de surface lors du moulage même. Ceci exigera une étude plus avancée. Par ailleurs les objectifs de cette recherche sont fixés en terme de réduction de poids et de qualité de surface et dans les deux prochaines sections nous allons discuter de leur évaluation respective.

5.2 Réduction de poids et fraction volumique de cellules de mousse

L'objectif de ce travail de recherche est énoncé en introduction en terme de réduction de poids, alors que lors de la présentation des résultats ceux-ci sont exprimés en terme de fraction volumique moyenne de cellules de mousses. Le problème que soulève l'évaluation de l'efficacité du moussage pour la réduction de poids est l'étalonnage d'un échantillon de référence pour chaque combinaison de paramètres d'injection. Par exemple, nous avons observés que le poids d'un échantillon non moussé augmentait avec la contre pression (Annexe 2) à cause des caractéristiques élastiques du TPO. Il aurait donc fallu évaluer, pour chaque combinaison de paramètres, le poids maximum d'un échantillon non moussé en utilisant la contre pression la plus importante. Et c'est pourquoi nous avons préféré calculer la fraction volumique de cellules de mousse à titre de référentiel. Aussi, comme Arefmanesh et Advani (1995) l'ont remarqué, celle-ci augmente le long de la direction d'injection dans le moule, ce qui nous a conduit à calculer la fraction volumique de cellules de mousse globale par le procédé décrit dans la partie

expérimentale, en moyennant cette valeur à travers sept mesures à des abscisses prédéterminées et régulièrement espacées. Les résultats présentés dans le chapitre 3 sont les moyennes de deux séries de mesures effectuées respectivement par moi-même et Brice Parmentier. Il est à noter que des séries de mesures supplémentaires auraient été nécessaires pour affiner la précision de ces résultats, et mais qu'elles n'ont pas été effectuées (par manque de temps). Cependant, pour chaque paramètre étudié, une attention particulière a été portée à la mise en forme d'au moins six échantillons répétables en termes de masse et en d'aspect de surface.

En ce qui concerne l'augmentation de fraction volumique de bulles le long du moule dans la direction de l'injection, Arefmanesh et Advani (1995) l'ont expliquée par une distribution de pression, avec une pression qui est plus importante à l'entrée du moule. Ainsi, la densité de nucléation sera plus importante loin du point d'injection et la croissance cellulaire facilitée. De plus, Chen et al. (2004) ont montré pour un LDPE que plus la concentration volumique de cellules de mousse est grande, plus la viscosité d'un matériau moussé à l'état fondu est réduite, ce qui améliore la croissance cellulaire et contribue aussi à augmenter la fraction volumique des cellules loin du point d'injection.

5.3 Qualité de surface

En ce qui concerne la quantification de l'aspect de surface des pièces moulées, il s'agit de retranscrire le plus objectivement possible la perception visuelle d'un individu et d'avoir une mesure globale assez précise et répétable pour comprendre l'influence de chaque paramètre d'injection. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé des caractérisations locales par microscopie de type MEB. Etant donné que nous avons observés un fort contraste entre les défauts blancs et un fond noir, nous avons eu recours à l'évaluation du niveau moyen de gris au moyen d'un scanner commercial. Le niveau de lustré est aussi utilisé pour le contrôle de la qualité du fini de surface dans l'industrie automobile (Edwards et Choudhury 2004). De plus, l'appareil Ondulo (Techlab) permet la mesure par réflectométrie de l'aspect de

surface : une visualisation en trois dimensions de la surface étudiées et de ces défauts est rendue possible, ainsi que le calcul du rayon de courbure moyen. Mais par manque de disponibilité, il n'a pas été possible d'utiliser l'appareil Ondulo à l'École Polytechnique. Cependant il aurait été intéressant de calibrer notre technique de caractérisation de la qualité de surface avec d'autres moyens, puisque finalement l'objectif d'une valeur de 20 en terme de niveau moyen de gris a été choisi en accord avec nos observations visuelles et non par des normes industrielles.

5.4 Rôle de la couche de peau

Lee et al. (2005) ont montré que l'épaisseur de la couche de peau influençait la résistance à l'impacte d'échantillons moussés de polypropylène. Une couche de peau plus épaisse serait bénéfique pour les propriétés mécaniques. De plus Viana (2004) affirme que la couche de peau consiste en une structure isolante : plus la couche est épaisse plus le temps de solidification est grand. Or en ce qui concerne le moussage, si la quantité de gaz dissous est suffisante on peut avoir une évaluation du temps de solidification par le temps de croissance cellulaire et donc par la taille des cellules de mousses. Pour ce faire, dans la Figure 5.1 nous représentons en abscisse l'épaisseur moyenne de la couche de peau et en ordonnée le diamètre moyen en nombre des cellules pour tous les échantillons décrits par le Tableau 2.1. Nous y observons une corrélation positive entre l'épaisseur de la couche de peau et la taille des cellules de mousse. Cependant pour vérifier que la couche de peau a un rôle d'isolant, il faudrait comparer sa conductivité thermique avec celle d'un échantillon choisi au centre d'une pièce moulée par injection. Nous aurions pu utiliser une analyse PVT, mais par manque de disponibilité de cet appareil de mesure, cela n'a pas été possible. Il semblerait alors qu'il est possible de contrôler les propriétés mécaniques et morphologiques de mousses moulées par injection par le contrôle de la formation de la couche de peau. Mais est-ce le cas pour la qualité de surface ?

La Figure 5.2 présente abscisse l'épaisseur moyenne de la couche de peau et en ordonnée le niveau de gris pour tous les échantillons décrits par le Tableau 2.1. On peut y remarquer une corrélation positive entre l'épaisseur de la couche de peau et la qualité de surface : plus la couche de peau est épaisse plus le niveau de gris diminue et plus la qualité de surface est bonne. A la section 3.1, nous avons vu qu'une augmentation de la température du moule était néfaste pour la qualité de surface. Il se pourrait que la couche de peau isole la surface de l'échantillon de l'augmentation de température créée par la nucléation au centre : l'agent moussant utilisé étant exothermique. Cependant il faudrait mener une étude plus approfondie sur ce sujet pour pouvoir conclure de cette façon.

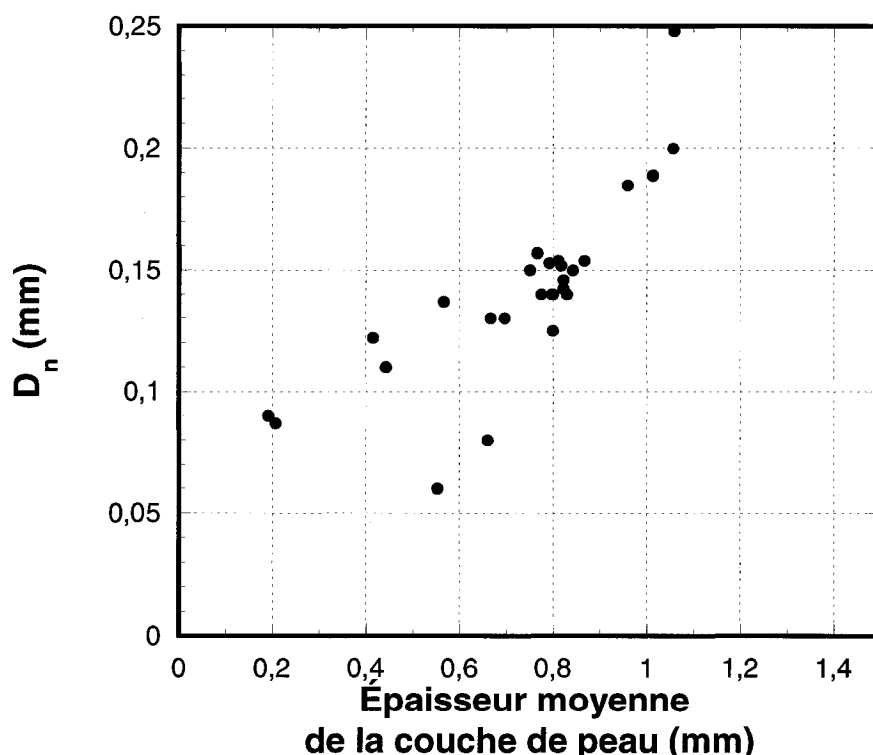


Fig. 5.1 Corrélation entre la taille des cellules de mousse, évaluée par (D_n), et l'épaisseur moyenne de la couche de peau pour les échantillons décrits dans le Tableau 2.1.

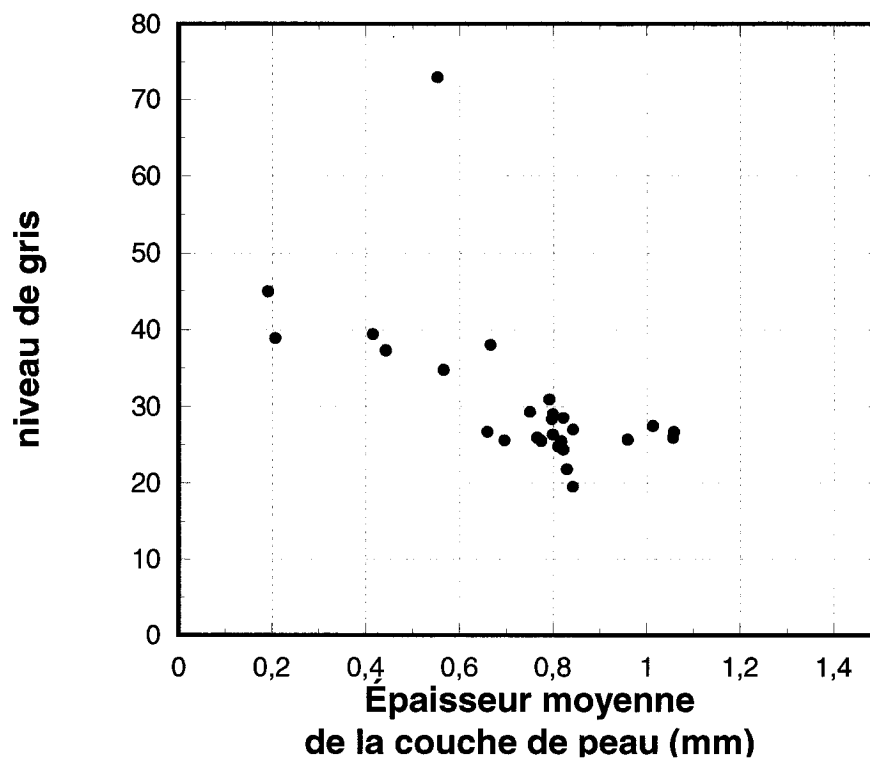


Fig. 5.2 Corrélation entre la qualité de surface, évaluée par le niveau moyen de gris, et l'épaisseur moyenne de la couche de peau pour les échantillons décrits dans le Tableau 2.1.

CONCLUSIONS

Lors de ce projet, la réduction de poids et la qualité de surface de mousses de TPO moulées par injection ont été étudiées. L'utilisation de la technologie du moussage reste problématique pour la production de pièces extérieures d'automobiles qui sont soumises à des normes esthétiques strictes. Nous avons tout d'abord mesuré l'influence des paramètres d'injection sur ces deux critères industriels. Ainsi nous avons pu déterminer une stratégie d'optimisation de la réduction de masse sous la contrainte de qualité de surface. La diminution de la température du mélange et du temps de cycle ont le plus d'impact sur l'amélioration de l'aspect de surface alors que la réduction du volume injecté s'avère être le moyen le plus direct pour la réduction de poids.

De plus, notre expérimentation a montré que l'utilisation de PP-g-MA augmente la fraction volumique des cellules de mousse et diminue leur taille. Nous avons supposé que l'ajout de PP-g-MA entraîne la diminution de la tension de surface entre le TPO et le gaz CO_2 et N_2 . Nous avons prouvé par une étude rhéologique que le PP-g-MA améliore la compatibilité entre le talc et la matrice, ce qui est supposé garantir une meilleure intégrité du TPO lors du remplissage du moule et de la solidification de la surface des pièces. Ainsi il nous a été possible de produire, avec un mélange moussé de TPO /PP-g-MA, des échantillons avec une réduction de poids supérieure à 20 % et une bonne qualité de surface.

Finalement, on peut remarquer que l'ajout de seulement 2 % en poids de PP-g-MA et le choix pertinent des paramètres d'injection ont permis la réalisation des objectifs de cette recherche appliquée. Ainsi, le recours à la technologie coûteuse du moulage par co-injection pourrait être évitée dans le cas du TPO étudié. Une étude plus avancée sur des pièces de grande taille pourrait confirmer ces conclusions.

PERSPECTIVES

Le TPO Hyfax TYC735 (Basell) demeure intrinsèquement complexe par la présence d'une phase élastomère, de talc et de noir de carbone. Même si la formulation complète de ce matériau commercial nous est inconnue, nous avons aussi décelé par spectroscopie à transformée de Fourier ce qui est supposé être un traitement de surface du talc et un agent lubrifiant. Il faut donc faire attention à ce que le mélange de tous les additifs présents dans le TPO n'altère pas la fonctionnalité des composants individuels. C'est pourquoi il serait nécessaire de travailler sur un mélange expérimental où l'on contrôle sa composition

En ce qui concerne l'occurrence des défauts de surface, celle-ci reste encore mal comprise. Aussi il serait intéressant de visualiser en temps réel l'apparition des défauts de surface lors de l'injection du mélange et lors de sa solidification. De même, la mesure de la pression en différentes positions, le long de la direction d'injection dans le moule, améliorerait notre compréhension du moussage. Par ailleurs, nous avons utilisé un seul moule pour effectuer toutes nos expériences, ce qui n'a pas permis de mesurer l'influence de son épaisseur sur le degré de moussage et sur l'aspect de surface. On peut se demander aussi si la longueur du moule a un effet sur la répartition des défauts de surface et si sa rugosité est un facteur important pour la qualité de surface.

Finalement, notre recherche s'est limitée à l'analyse de la réduction de poids et de la qualité de surface. Même si la distribution des cellules de mousse et leur taille ainsi que la morphologie de la couche de peau peuvent nous renseigner sur les propriétés mécaniques des échantillons moulés de TPO, il faudrait tout de même effectuer des tests de résistance à l'impact pour vérifier que les échantillons réalisant les objectifs de notre projet ont des propriétés mécaniques cohérentes avec leurs utilisations.

RÉFÉRENCES

- Arefmanesh, A., Advani, S. G., "Nonisothermal Bubble Growth in Polymeric Foams", *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 252-260 (1995)
- Bledzki, A. K., Faruk, O., "Effects of the Chemical Foaming Agents, Injection Parameters, and Melt Flow Index on the Microstructure and Mechanical Properties of Microcellular Injection-Molded Wood-Fiber/Polypropylene Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1090-1096 (2005)
- Bogaerds, A. C. B., Hulsen, M. A., Peters, G. M. W., Baaijens, F. P. T., "Stability Analysis of Injection Molding Flows", *J. Rheol.*, **48**, 765-785 (2004)
- Boucard, S., Duchet, J., Gérard, J. F., Prele, P., Gonzalez, S., "Processing of Polypropylene Clay Hybrids", *Macromol. Symp.*, **194**, 241-246 (2003)
- Bradley, T., Oberland, M., Jeremiah, D., Jassal, S., "New Technologies Provide Cost-effective Manufacturing Processes for Automotive Lightweight Materials", Frost and Sullivan Press Release, D394 (5 April 2006)
- Browning, R., Lim, G. T., Moyse, A., Sun, L., Sue, H. J., "Effects of Slip Agent and Talc Surface-Treatment on the Scratch Behavior of Thermoplastic Olefins", *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 601-608 (2006)
- Chen, X., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., "Rheological Properties of Injection Molded LDPE and mPE Foams", *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2158-2164 (2004)
- Chien, R. D., Chen, S. C., Lee, P. H., Huang, J. S., "Study on the Molding Characteristics and Mechanical Properties of Injection-Molded Foaming Polypropylene Parts", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **23**, 429-444 (2004)

Chow, W. S., Bakar, A. A., Mohd Ishak, Z. A., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U. S., "Effect of Maleic Anhydride-Grafted Ethylene-Polypropylene Rubber on the Mechanical, Rheological and Morphological Properties of Organoclay Reinforced Polyamide-6/Polypropylene Nanocomposites", *Euro. Polym. J.*, **41**, 687-696 (2005)

Denac, M., Musil, V., Ranogajec, F., Smith, I., "Influence of Talc and SEBS-g-MA on PP/SEBS-g-MA/Talc Composites under Gamma Irradiation Sterilization Conditions", *Macromol. Symp.*, **217**, 401-412 (2004)

Edwards, S. A., Choudhury, N. R., "Variations in Surface Gloss on Rubber-Modified Thermoplastics: Relation to Morphological and Rheological Behavior", *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 96-112 (2004)

Gendron, R., "Thermoplastic Foam processing, Principles and Development", *Polymeric Foams Series*, series editor Lee, S. T. (2005)

Guo, M. C., Santoni, A., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., "Occurrence of Surface Defects in TPO Injection Foamed Automotive Parts", *SPE TopCon - 5th International Conference on Thermoplastic Foams* (Chicago IL., Sept. 2006)

Hobbs, S. Y., "The Development of Flow Instabilities During the Injection Molding of Multicomponent Resins", *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1489-1494 (1996)

Huneault, M. A., Godfroy, P. G., Lafleur, P. G., "Performance of Talc/Ethylene-Octene Copolymer/Polypropylene Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1130-1138 (1999)

Lee, J. J., Cha, S. W., "Influence of Mould Temperature on the Thickness of a Skin Layer and Impact Strength in the Microcellular Injection Moulding Process", *Cell. Polym.*, **24**, 279-297 (2005)

Leong, Y. W., Abu Bakar, M. B., Ishak, Z. A. M., Ariffin, A., "Effects of Filler Treatments on the Mechanical, Flow, Thermal, and Morphological Properties of Talc and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Hybrid Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 413-426 (2005)

Leung, S. N., Li, H., Park, C. B., "Evaluation of Classical Nucleation Theory Using Visualization Data", *SPE - ANTEC paper*, 2592-2596 (2005)

McLeish, T. C. B., Larson, R. G., "Molecular Constitutive Equations for a class of Branched Polymers, The Pom-Pom Polymer", *J. Rheol.*, **42**, 81-110 (1998)

Mishra, J. K., Hwang, K. J., Ha, C. S., "Preparation, Mechanical and Rheological Properties of a Thermoplastic Polyolefin (TPO)/Organoclay Nanocomposite with Reference to the Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene as a Compatibilizer", *Polym.*, **46**, 1995-2002 (2005)

Moffit, M., Rharbi, Y., Chen, W., Tong, J. D., Winnik, M. A., Thurman, D. W., Oberhauser, J. P., Kornfield, J. A., Ryntz, R. A., "Stratified Morphology of a Propylene/Elastomer Blend Following Channel Flow", *J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2842-2859 (2002)

Naguib, H. E., Park, C. B., Song, S. W., "Effect of Supercritical Gas on Crystallization of Linear and Branched Polypropylene Resins with Foaming Additives", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6685-6691 (2005)

Nam, P. H., Maiti, P., Okamoto, M., "Foam Processing and Cellular Structure of Polypropylene/Clay Nanocomposites", *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1907-1918 (2002)

Neitzel, M., Blinzler, M., Edelman, K. Hoecker, F., "Surface Quality Characterization of Textile-Reinforced Thermoplastics", *Polym. Compos.*, **21**, 630-635 (2000)

Patham, B., Papworth, P., Jayaraman, K., Shu, C., Wolkowicz, M. D., "Flow Marks in Injection Molding of Polypropylene and Ethylene-Propylene Elastomer Blends: Analysis of Morphology and Rheology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 423-434 (2005)

Pennington, B. D., Ryntz, R. A., Urban, M. W., "Stratification in Thermoplastic Olefins (TPO); Photoacoustic FT-IR Depth Profiling Studies", *Polym.*, **40**, 4795-4803 (1999)

Sclavons, M., Franquinet, P., Carlier, V., Verfaillie, G., Fallais, I., Legras, R. Laurent, M., Thyron, F. C., "Quantification of the Maleic Anhydride Grafted onto Polypropylene by Chemical and Viscosimetric Titrations, and FTIR Spectroscopy", *Polym.*, **41**, 1989-1999 (2000)

Tredoux, L., Satoh, I., Kurosaki, Y., "Investigation of Wave-Like Flow Marks in Injection Molding: Flow Visualization and Micro-Geometry", *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2233-2241 (1999)

Viana, J.C., "Development of the Skin Layer in Injection Moulding: Phenomenological Model", *Polym.*, **45**, 993-1005 (2004)

Wang, P., Hutchings, I. M., Duncan, S. J., Jenkins, L., Woo, E., "Strain Whitening of a Thermoplastic Olefin Material", *J. Mater. Sci.*, **41**, 4847-4859 (2006)

ANNEXES

Annexe 1 Dépendance de la température de cristallisation en fonction du taux de refroidissement

D'après Viana (2004), la température de cristallisation est un facteur important dans la formation de la couche de peau. Même si les taux de refroidissement subis par le mélange lors de son moulage par injection ne sont pas du même ordre que ceux disponibles avec l'appareil de mesure d'enthalpie différentielle (Pe-Pyris 1, Perkin Elmer), nous avons voulu observer la dépendance de la température de fusion en fonction du taux de refroidissement. La Figure A1.1 présente les mesures d'enthalpie différentielle des granules de TPO pour des taux de refroidissement de 2, 5 et 10 °C/min. Nous allons considérer le pic à la température la plus élevée qui est représentatif du polypropylène : en effet, la température du mélange lors de son injection dans le moule est entre 180 et 220 °C dans nos expériences. Ainsi comme Naguib et al. (2005), nous vérifions que plus le taux de refroidissement est élevé plus la température de cristallisation diminue : pour des taux de 2, 5 et 10 °C/min la température de fusion est respectivement de 168, 166 et 163 °C.

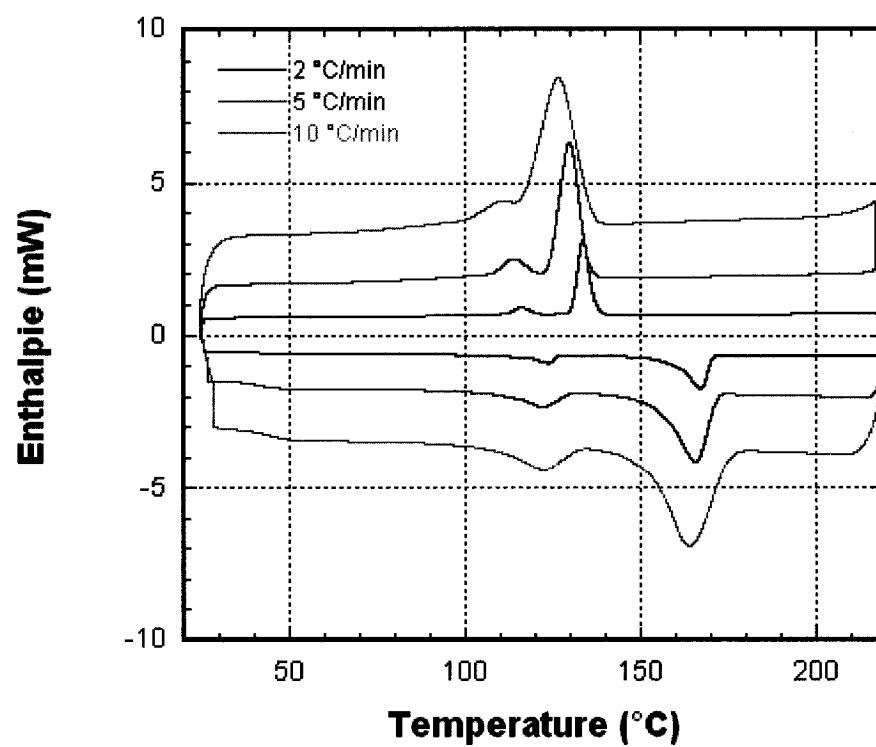


Fig. A1.1 Enthalpie différentielle du TPO pour des taux de refroidissement de 2, 5 et 10 °C/min.

Annexe 2 Dépendance de la masse des échantillons non moussés de TPO produits par moulage par injection

La Figure A.2.1 présente la variation de masse des échantillons non moussés de TPO en fonction de la contre pression. Ainsi le poids des échantillons augmentent avec la contre pression jusqu'à une valeur asymptote à cause des caractéristiques élastiques du TPO. Cependant nous avons observé le phénomène de « flash » pour des valeurs de contre pression trop élevé.

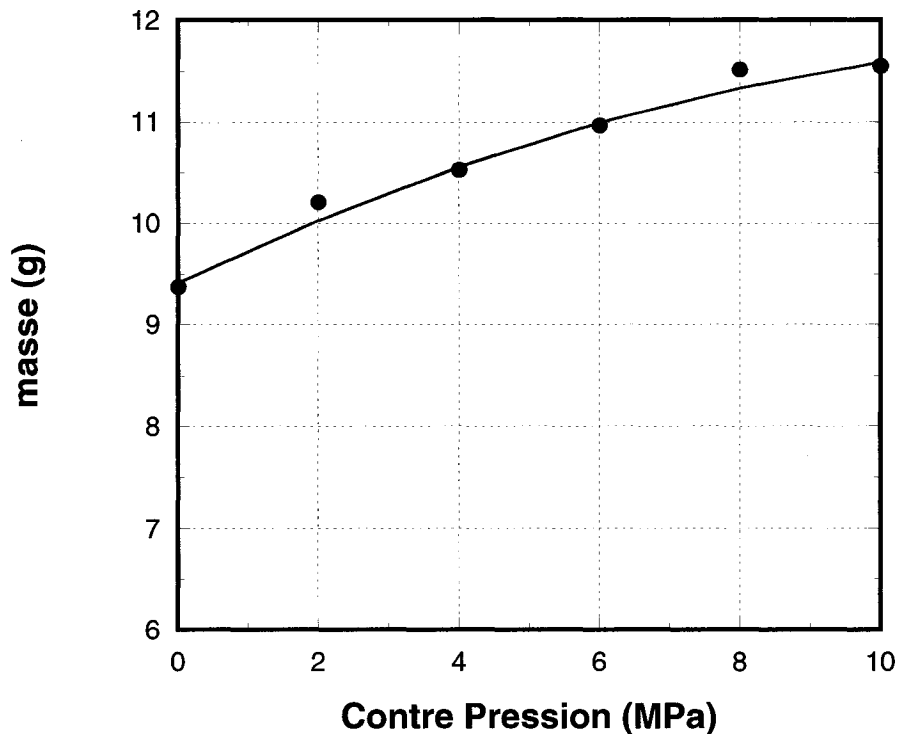


Fig. A.2.1 Masse des échantillons non moussés de TPO en fonction de la contre pression. (température du mélange = 200 °C, température du moule = 25 °C, vitesse d'injection = 120 mm/s, longueur injectée = 32 mm, temps de cycle = 45 s)